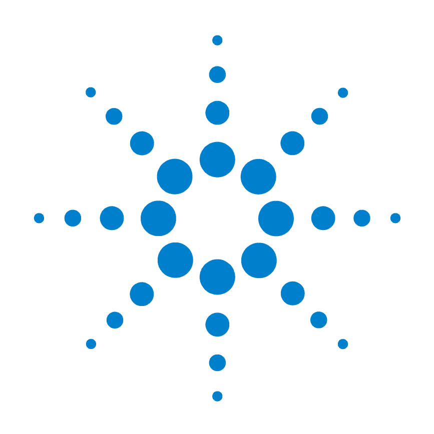


Agilent 5975 系列 MSD

操作手册



声明

手册部件号

G3170-97036

版本

第三版， 2010 年 2 月

更换 G3170-97030

美国印刷

Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Boulevard
Santa Clara, CA 95052

担保

本文档中包含的材料按“原样”提供，若在后续版本中有任何更改，恕不另行通知。而且，在适用法律允许的最大范围内，Agilent 不对本手册及其所包含的信息做出任何明示或暗示的担保，其中包括但不限于对适销性和对具体用途适用性的暗示的担保。 Agilent 不对因提供、使用或执行本文档或其中所包含的信息而造成的任何错误或任何意外或附带的损失承担责任。如果 Agilent 与用户签有单独的书面协议，且协议中涉及本文档所含材料的担保条款与上述条款发生冲突，则该书面协议中的担保条款具有优先法律效力。

安全声明

小心

小心事项表示存在危险。它表示在执行某个操作步骤或操作方法时必须加以注意；如果操作不当或没有遵守相应的规程，则可能会导致产品损坏或重要数据丢失。只有完全理解并符合指定的条件时，才可以忽略**小心**事项的要求继续进行操作。

警告

警告事项表示存在危险。它表示在执行某个操作步骤或操作方法时必须加以注意；如果操作不当或没有遵守相应的规程，则可能会导致人身伤亡。只有完全理解并符合指定的条件时，才可以忽略警告事项的要求继续进行操作。

本手册内容

本手册介绍了 Agilent 5975 系列气相色谱仪 / 质量选择检测器 (GC/MSD) 系统的操作和维护。

1 " 前言 "

第 1 章介绍了 5975 系列 MSD 的一般信息，包括硬件说明、一般安全警告和氢气安全操作信息。

2 " 安装 GC 色谱柱 "

第 2 章介绍了如何准备与 MSD 一起使用毛细管色谱柱，如何将毛细管色谱柱安装在 GC 柱箱中，以及如何使用 GC/MSD 接口连接毛细管色谱柱与 MSD。

3 " 在电子轰击模式 (EI) 下操作 "

第 3 章介绍了诸如设置温度、监测压力、调谐、放空和抽气等基本任务。本章所介绍的大多数信息对 CI 操作也适用。

4 " 在化学电离 (CI) 模式下操作 "

第 4 章介绍了其他一些必须在 CI 模式下操作的任务。

5 " 一般维护 "

第 5 章介绍了同时适用于 EI 和 CI 仪器的维护过程。

6 "CI 维护 "

第 6 章介绍了 CI MSD 特有的维护过程。

A " 化学电离原理 "

附录 A 概述了化学电离原理。

联机用户信息

Agilent 的所有仪器文档现在对您而言触手可及。



有关 Agilent **7890A GC**、**7820A GC**、**6890N GC**、**6850 GC**、**5975** 系列 **MSD** 和 **7683B ALS** 的联机帮助、视频和书等都可在仪器附带的仪器实用程序 DVD 上找到。包含您所需信息的本地化版本，例如：

- 入门指南文档
- 安全与规范指南
- 现场准备清单
- 安装信息
- 操作指南
- 维护信息
- 故障排除详细信息

目录

1 前言

5975 MSD 版本 10
所使用的缩写 11
5975 系列 MSD 13
CI MSD 硬件说明 15
重要安全警告 17
氢气安全 19
GC 注意事项 19
安全与规范认证 24
仪器的清洗 / 回收利用 27
液体洒落 27
移动或存放 MSD 27

2 安装 GC 色谱柱

色谱柱 30
重新配置柱架上的 6850 GC 色谱柱 32
准备安装毛细管色谱柱 37
在分流 / 不分流进样口中安装毛细管色谱柱 39
调节毛细管色谱柱 41
将毛细管色谱柱安装在 GC/MSD 接口中 42
Agilent 7890A 和 7820A，以及 6890 GC 42
6850 GC 44

3 在电子轰击模式 (EI) 下操作

从数据系统中操作 MSD 49
从本地控制面板 （LCP）中操作 MSD 49

操作模式 49

LCP 状态消息 51

化学工作站调用 < 时间戳 > 51

执行不同 < 类型 > 的调谐 51

设备可用的 < 时间戳 > 51

调用方法 < 方法名 > 51

调用 MSD 固件 51

调用 OS 52

< 方法 > 完成 < 时间戳 > 52

方法已调用 < 方法名 > 52

MS 被 < 计算机名 > 锁定 52

请按侧板 52

运行：< 方法 > 正在采集 < 数据文件 > 52

在启动时查看系统状态 52

LCP 菜单 53

EI GC/MSD 接口 56

打开 MSD 之前 58

抽气 59

控制温度 59

控制色谱柱流速 60

放空 MSD 61

查看 MSD 质量分析器温度和真空状态 62

设置 MSD 温度和真空状态参数显示窗口 64

设置 MSD 质量分析器温度 65

从化学工作站中设置 GC/MSD 接口温度 67

监测高真空压力 69

测量色谱柱流的线性速度 71

确认色谱柱流速 72

调谐 MSD 73
验证系统性能 74
高质量测试 （5975 系列 MSD） 75
拆下 MSD 外壳 78
放空 MSD 80
打开质量分析器腔体 82
关闭质量分析器腔体 84
对 MSD 进行抽气 88
移动或存放 MSD 90
从 GC 中设置接口温度 92

4 在化学电离 (CI) 模式下操作

一般原则 94
CI GC/MSD 接口 95
操作 CI MSD 97
从 EI 源切换到 CI 源 98
对 CI MSD 进行抽气 99
为 CI 操作设置软件 100
操作反应气流量控制模块 102
设置甲烷反应气流量 105
使用其他反应气 107
从 CI 源切换至 EI 源 111
CI 自动调谐 112
执行 PCI 自动调谐 （仅适用于甲烷） 114
执行 NCI 自动调谐 （仅适用于甲烷反应气） 116
验证 PCI 性能 118

验证 NCI 性能 119

监测高真空压力 120

5 一般维护

开始之前 124

维护真空系统 128

6 CI 维护

概述 134

设置 MSD 进行 CI 操作 135

A 化学电离原理

化学电离概述 140

正极 CI 原理 142

负极 CI 原理 149

1
前言

5975 MSD 版本 10
所使用的缩写 11
5975 系列 MSD 13
CI MSD 硬件说明 15
重要安全警告 17
MSD 的多个内部部件均带有危险电压 17
静电释放可能会损坏 MSD 的电子设备 17
许多部件都带有危险的高温 18
标准前级泵下的油盆可能会是一个火患。 18
氢气安全 19
操作 GC/MSD 的特殊危险 20
MSD 中积聚了氢气 20
注意事项 22
安全与规范认证 24
信息 24
符号 25
电磁兼容性 26
噪音发射声明 26
仪器的清洗 / 回收利用 27
液体洒落 27
移动或存放 MSD 27

本手册介绍了 Agilent Technologies 5975 系列 MSD 的操作和日常维护。



5975 MSD 版本

5975 系列 MSD 装配有扩散泵和两个分子涡轮 （涡轮）泵中的一个。序列号标签提供了产品编号 （表 1），表明您所拥有的 MSD 类型。

表 1 可用的高真空泵

型号名称	产品编号	说明	电离模式
5975C TAD VL MSD	G3170A	扩散泵 MSD	电子轰击 (EI)
5975C TAD inert MSD	G3171A	标准分子涡轮 MSD	电子轰击 (EI)
5975C TAD inert XL MSD	G3172A	性能分子涡轮 MSD	电子轰击 (EI)
5975C TAD inert XL MSD	G3174A	CI 高质量性能 分子涡轮泵	电子轰击 (EI) 负极化学电离 (NCI) 正极化学电离 (PCI)
7820 MSD VL	G3175A	扩散泵 MSD	电子轰击 (EI)
7820 MSD	G3176A	标准分子涡轮 MSD	电子轰击 (EI)

所使用的缩写

在讨论本产品时使用了表 2 中列出的缩写。为了方便您阅读，已将这些缩写收集在此表中。

表 2 缩写

缩写	定义
AC	交流电
ALS	自动液体进样器
BFB	溴氟苯 （校准剂）
CI	化学电离
DC	直流电
DFTPP	十氟三苯磷 （校准剂）
DIP	直接插入探头
DP	扩散泵
EI	电子轰击电离
EM	电子倍增器 （检测器）
EMV	电子倍增器电压
EPC	电子压力控制
eV	电子伏特
GC	气相色谱仪
HED	高能打那极 （请参考检测器及其电源）
id	内径
LAN	局域网
LCP	本地控制面板 （位于 MSD 上）
LTM	低热电子质量
m/z	质荷比
MFC	质流控制器

表 2 缩写 （续）

缩写	定义
MSD	质量选择检测器
NCI	负极 CI
OFN	八氟萘 （校准剂）
PCI	正极 CI
PFDTD	全氟二甲基三氧十二烷 （校准剂）
PFHT	反式五氟壬基三嗪 （校准剂）
PFTBA	全氟三丁胺 （校准剂）
Quad	四极杆质量过滤器
RF	射频
RFPA	射频功率放大器
Torr	压力单位，1 毫米汞柱
Turbo	分子涡轮 （泵）

5975 系列 MSD

5975 系列 MSD 是与 Agilent 系列气相色谱仪（表 3）一起使用的单机毛细管 GC 检测器。MSD 的特性包括：

- 用于本地监视和操作 MSD 的本地控制面板
- 配有三种不同的高压真空泵之一
- 旋片式前级泵
- MSD 单独加热的电子电离离子源
- MSD 单独加热的双曲四极杆质量过滤器
- 高能打那极 (HED) 电子倍增器检测器
- GC 单独加热的 GC/MSD 接口
- 可以使用化学电离 (EI/PCI/NCI) 模式

物理特征

5975 系列 MSD 为长方箱体，大约 42 厘米长，26 厘米宽，65 厘米高。扩散泵主机的重量为 25 千克 , 标准分子涡轮泵主机的重量为 26 千克，性能分子涡轮泵主机的重量为 29 千克。附加前级 （粗真空）泵的重量为 11 公斤 （标准泵）。

此仪器的基本组件包括：框架 / 盖装配件、本地控制面板、真空系统、GC 接口、电子设备和质量分析器。

本地控制面板

利用本地控制面板可以对 MSD 进行本地监测和操作。您可以调谐 MSD、运行方法或序列，还可监测仪器状态。

真空计

5975 系列 MSD 可能配有 Micro-Ion 真空计。MSD 化学工作站可用来读取多管真空系统中的压力 （高真空）。本手册中介绍了真空计控制器的操作。

化学电离 (CI) 操作*必须*使用此真空计。

表 3 5975 系列 MSD 的型号和特性

特性	型号			
	G3170A G3175A	**G3171A G3176A**	**G3172A**	**G3174A**
高真空泵	扩散	标准分子涡轮泵	性能分子涡轮泵	性能分子涡轮泵
最佳 He 色谱柱流速，毫升 / 分钟	1	1	1 - 2	1 - 2
建议使用的最大气体流速，毫升 / 分钟*	1.5	2.0	4.0	4
最大气体流速 （毫升 / 分钟）†	2	2.4	6.5	6.5
最大色谱柱内径	0.25 毫米（30 米）	0.32 毫米（30 米）	0.53 毫米（30 米）	0.53 毫米（30 米）
CI 功能	无	无	无	有
DIP‡ 功能（第三方）	有	有	有	有

* 流入 MSD 的总气体流速：色谱柱流速加上反应气流速 （如果适用）。

† 谱图性能和灵敏度有可能降低。

‡ 直接插入探头。

CI MSD 硬件说明

图 1 概述了典型的 5975 GC/MSD 系统。

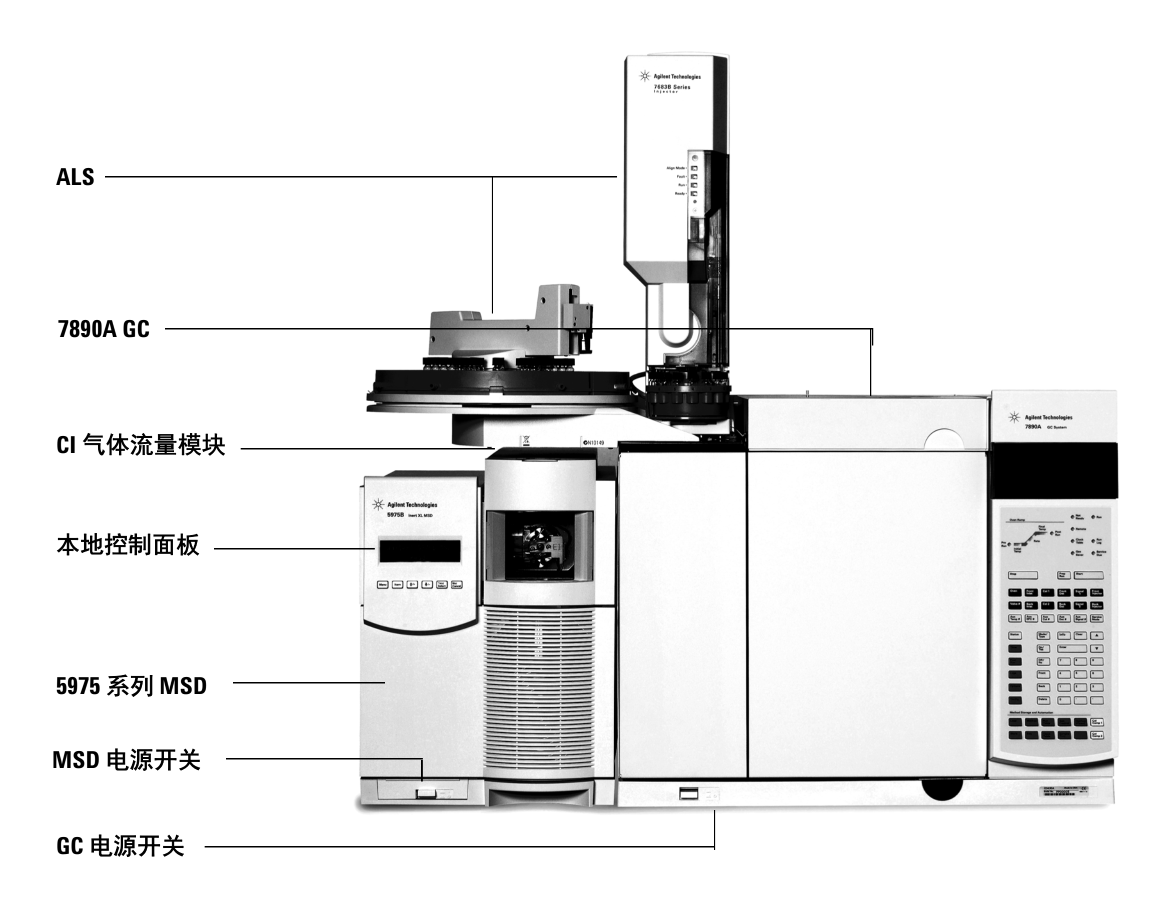


图 1 5975 系列 GC/MSD 系统

CI 硬件能够使 5975 系列 MSD 产生高质量、标准的 CI 谱图，谱图中包括了分子加合离子。可以使用各种不同的反应气。

在本手册中，术语“CI MSD”是指 G3174A MSD 以及升级的 G3172A MSD。除非另行说明，否则该术语也适用于这些仪器的流量模块。

5975 系列 CI 系统在 5975 系列 MSD 的基础上增加了下列特性：

- EI/CI GC/MSD 接口
- CI 离子源和接口端密封垫
- 反应气流量控制模块
- 用于 PCI 和 NCI 操作的双极 HED 电源

带有一个甲烷 / 异丁烷气体净化器，并且是*必需* 配件。净化器可滤掉氧气、水、碳氢化合物和含硫化合物。

高真空计控制器 (G3397A) 是 CI MSD 的*必需* 配件，并且推荐 EI 也使用它。

MSD CI 系统已得以优化，可在维持四极杆和监测器中高真空环境的同时获得更高的源压力。特殊的密封，反应气的流经路线以及离子源的微小开口使得源反应气能够在电离容器中停留足够长的时间，以发生相应的反应。

CI 接口连有传输反应气的特殊管道。接口端装有加了弹簧的绝缘密封。

尽管吹扫反应气管线和烘烤水分并去除其他杂质需要等待 1 至 2 个小时，但是在 CI 和 EI 源之间来回切换所需的时间却不到 1 个小时。对于有待冷却的离子源而言，从 PCI 切换至 NCI 大约需要 2 小时。

重要安全警告

在使用 MSD 时，应时刻注意以下几个重要的安全注意事项：

MSD 的多个内部部件均带有危险电压

如果 MSD 与电源相连，即使电源开关已经关闭，下列部件上仍会存在潜在的危险电压：

- MSD 电源线与交流电源之间的接线，交流电源本身以及交流电源与电源开关之间的接线。

打开电源开关时，潜在的危险电压还可能存在于：

- 仪器内的所有电子线路板。
- 与这些线路板相连的内部线缆。
- 与任何加热器 （柱箱、检测器、进样口或阀箱）相连的接线。

警告 **所有这些部件都带有屏蔽外壳。当这些外壳处于原位时，很难意外接触到这些危险电压。除非明确指出，否则切勿在检测器、进样口或柱箱工作时取下外壳。**

警告 **如果电源线的绝缘外皮出现磨损或老化，必须更换电源线。请联系您的 Agilent 维修代表。**

静电释放可能会损坏 MSD 的电子设备

静电释放可能会损坏 MSD 中的印刷线路板。除非绝对必要，否则请勿触摸任何线路板。如果必须拿取这些线路板，请配戴接地腕带，并采取其他防静电措施。无论何时取下 MSD 右侧的外壳时，都应配戴接地腕带。

许多部件都带有危险的高温

GC/MSD 许多部件的工作温度都很高，足以严重烫伤操作人员。这些部件包括但不限于：

- 进样口
- 柱箱及其内部元件
- 检测器
- 连接色谱柱与进样口或检测器的色谱柱螺帽
- 阀箱
- 前级泵

务必待 GC/MSD 的这些部位冷却到室温后，才可以接触这些部件。如果之前将加热区的温度设定为室温，则这些部件可以更快地冷却。达到设定温度后关闭加热区。如果必须对高温部件进行维护，请使用扳手并配戴手套。在开始对仪器的部件进行维护前，尽可能待其冷却。

警告 **在仪器背后操作时要小心。因为在冷却循环期间，GC 会排放可能烫伤操作人员的高温废气。**

警告 **进样口、检测器和阀箱周围的隔热层以及隔热罩均由耐火陶瓷纤维组成。为避免吸入纤维微粒，建议采取以下安全措施。保持工作区域通风，穿着长袖服装，配戴手套、护目镜和一次性防尘雾口罩，将隔热材料放入密封的塑料袋中，处理隔热材料后使用中性肥皂和冷水洗手。**

标准前级泵下的油盆可能会是一个火患。

油盆中的油布、纸巾和类似的吸收物可能会点燃，破坏前级泵以及 MSD 其他部件。

警告 **前级（粗真空）泵下面的、上面的或附近的易燃物 （或易燃 / 非易燃的灯芯材料）组成了一个火患。保持油盆清洁，但是不能将纸巾之类的吸收材料留在里面。**

氢气安全

警告 **使用氢气作为 GC 载气存在潜在的危险。**

警告 **使用氢气 (H_2) 作为载气或燃料气时，应了解氢气可能流入 GC 柱箱，并具有爆炸的危险。因此，应确保在所有连接均设置好之后再打开供气阀门，还应确保向仪器输送氢气时，进样口和检测器的色谱柱接头始终与一个色谱柱相连，或始终配有封盖。**

氢气是易燃气体。如果泄漏的氢气被限制在一个封闭的空间内，可能会有燃烧或爆炸的危险。任何情况下用到氢气时，都应在操作仪器前检查所有连接、管线和阀门是否有漏气现象。维护仪器前务必始终关闭氢气的供气阀门。

氢气是一种常用的 GC 载气。氢气有潜在的爆炸危险，并具有其他的危险特性。

- 氢气在很大的浓度范围内都是易燃的。在大气压力下，氢气的体积浓度在 4% 到 74.2% 之间时是易燃的。
- 氢气的燃烧速度是所有气体中最高的。
- 氢气的点火能非常低。
- 氢气在脱离高压作用迅速膨胀时可以自燃。
- 亮光下不可见的非明火会引燃氢气。

GC 注意事项

使用氢气作为载气时，请取下 GC 左侧面板上的 MSD 传输线的圆形塑料大外壳。万一发生爆炸，此外壳会脱落。

操作 GC/MSD 的特殊危险

使用氢气存在多种危险。有些危险是一般性的，而另外一些则是操作 GC 或 GC/MSD 时所特有的。这些危险包括但不限于：

- 泄露的氢气燃烧。
- 高压汽缸中的氢气迅速膨胀时燃烧。
- GC 柱箱中积聚了氢气并由此燃烧（请参见 GC 文档和 GC 柱箱盖的顶部边缘上的标签）。
- MSD 中积聚了氢气并由此燃烧。

MSD 中积聚了氢气

警告 **MSD 不能检测进样口和 / 或检测器气流管道是否漏气。鉴于此原因，色谱柱接头务必与色谱柱相连，或安装有盖子或塞子，这一点是至关重要的。**

所有用户都应知道造成氢气积聚的各种途径（表 4），并应知道在确信或怀疑有氢气积聚时采取何种预防措施。请注意，这些途径适用于*所有*质谱仪（包括 MSD）。

表 4 氢气积聚途径

途径	结果
关闭质谱仪	可以是有意关闭质谱仪。也可能因内部或外部故障造成意外关闭质谱仪。质谱仪关闭时并不会切断载气流。因此，质谱仪中会逐渐积聚氢气。

表 4 氢气积聚途径 （续）

途径	结果
质谱仪自动关闭阀关闭	有些质谱仪配有自动的扩散泵关闭阀。在这些仪器中，操作人员的故意操作或各种故障都会导致关闭阀关闭。关闭阀关闭时并不会切断载气流。因此，质谱仪中会逐渐积聚氢气。
质谱仪的手动关闭阀关闭	有些质谱仪配有手动的扩散泵关闭阀。在这些仪器中，操作人员可以关闭关闭阀。关闭关闭阀并不会切断载气流。因此，质谱仪中会逐渐积聚氢气。
GC 关闭	可以有意关闭 GC。也可能因内部或外部故障造成意外关闭质谱仪。不同的 GC 作用方式也不同。如果关闭配有电子压力控制 (EPC) 的 6890 GC，则 EPC 会停止载气流。如果载气流不受 EPC 控制，则载气流会增加到其最大值。有些质谱仪无法抽走所有载气流，从而导致质谱仪中积聚氢气。如果同时关闭质谱仪，则积聚速度会非常快。
电源故障	如果电源出现故障，则 GC 和质谱仪会同时关闭。但载气流不一定会切断。如上所述，在有些 GC 中，电源故障可能导致载气流达到最大值。因此，质谱仪中会积聚氢气。

警告 **一旦质谱仪中积聚了氢气，排除时必须格外小心。错误启动充满氢气的质谱仪可能会引起爆炸。**

警告 **电源出现故障后，质谱仪可以自行启动并开始执行抽气操作。但这并不保证会排除系统中的所有氢气，也不保证不再有爆炸的危险了。**

注意事项

操作使用氢气载气的 GC/MSD 系统时应注意以下事项。

设备注意事项

确保用手指拧紧前部侧板上的指旋螺钉。请勿过度拧紧指旋螺钉，否则会引起漏气。

警告 **如果未按上述说明确保所用 MSD 的安全，则发生爆炸造成人身伤害的可能性会激增。**

必须取下 5975 MSD 前端玻璃窗上的塑料外壳。万一发生爆炸，此外壳会脱落。

常规实验室注意事项

- 避免载气管线漏气。使用泄露检查设备定期检查是否有氢气泄露现象。
- 尽量清除实验室中的所有点火源 （明火、可产生火花的设备及静电等）。
- 切勿让高压汽缸中的氢气直接排入大气中 （会有自燃的危险）。
- 请使用氢气发生器，而不要使用瓶装氢气。

操作注意事项

- 每次关闭 GC 或 MSD 时都要关闭氢气源。
- 每次为 MSD 通风时都要关闭氢气源（没有载气流时，请勿加热毛细管色谱柱）。
- 每次关闭 MSD 中的关闭阀时都要关闭氢气源（没有载气流时，请勿加热毛细管色谱柱）。
- 电源出现故障时，请关闭氢气源。
- 如果在 GC/MSD 系统无人值守的情况下，电源出现故障，则即使系统自己重新启动了，仍要执行以下操作：
  1. 立即关闭氢气源。
  2. 关闭 GC。
  3. 关闭 MSD 并让其冷却 1 个小时。
  4. 清除室内所有潜在点火源。
  5. 打开 MSD 多真空系统使其暴露在外。
  6. 至少等待 10 分钟以散去所有氢气。
  7. 正常启动 GC 和 MSD。

使用氢气时，请参照您当地的环境健康与安全 (EHS) 标准对系统进行检查，判断是否有漏气现象，以避免出现燃烧或爆炸的危险。更换储气罐或对供气管线进行维护后务必检查是否存在漏气现象。务必确保排气管道与通风橱相连。

安全与规范认证

5975 系列 MSD 符合下列安全标准：

- 加拿大标准协会 (CSA)：CAN/CSA-C222 No. 61010-1-04
- CSA / 国家认可检测实验室 (NRTL)：UL 61010 –1
- 国际电工委员会 (IEC)：61010–1
- 欧洲标准 (EN)：61010–1

5975 MSD 符合以下电磁兼容 (EMC) 和射频干扰 (RFI) 规范：

- CISPR 11/EN 55011：1 组， A 类
- IEC/EN 61326
- AUS/NZ

此 ISM 设备符合加拿大 ICES-001 标准。 Cet appareil ISM est conforme a la norme NMB—001 du Canada.



5975 系列 MSD 是根据 ISO 9001 认可的质量体系设计和生产的。

信息

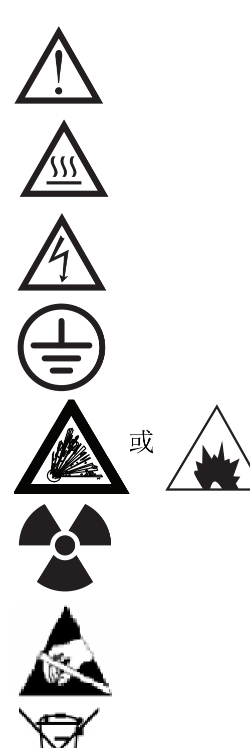
Agilent Technologies 5975 系列 MSD 符合以下 IEC （国际电工委员会）分类：设备类 I，实验室设备，安装类别 II，污染程度 2。

该设备经过符合国际公认的安全标准的设计与检测，并设计为供室内使用。使用本仪器时，如果不遵守制造商提供的操作规范，可能会削弱仪器的防护功能。一旦 MSD 的安全保护装置受损，请切断设备的所有电源，并保护设备避免意外操作。

请联系合格的服务人员进行维修。更换部件或未经授权对仪器进行改装可能会带来安全风险。

符号

无论是操作仪器，还是维护或修理仪器，都必须遵守使用手册或仪器上的警告信息。不遵守这些注意事项将会违反设计的安全标准和仪器的正确使用方法。Agilent Technologies 对客户由于不遵守这些规范所造成的损失不承担任何责任。



有关更多信息，请参见随附的说明。

表示高温表面。

表示危险电压。

表示接地终端。

表示可能存在爆炸的危险。

表示存在放射性危险。

表示存在静电释放危险。

表明您绝不能将该电产品 / 电子产品扔进家中废弃物里。

电磁兼容性

本设备符合 CISPR 11 的要求。该设备的操作应符合以下两个条件：

- 该设备不会产生有害干扰。
- 该设备必须接受任何接收到的干扰，包括可能引起非预期操作的干扰。

如果该设备确实干扰了收音机或电视机的正常接收，可通过打开或关闭该设备进行判定，则建议用户采取以下的一种或多种措施来排除干扰：

1. 调整无线电或天线的位置。
2. 移动该设备，使其远离收音机或电视机。
3. 将该设备插入其他电源插座中，以使该设备与收音机或电视机处于不同的电路中。
4. 确保所有外围设备均已通过认证。
5. 确保使用型号正确的缆线连接设备和外围装置。
6. 如果遇到问题，请向设备经销商、Agilent Technologies 或有经验的技术人员咨询以寻求帮助。
7. 如果未经 Agilent Technologies 明确许可而擅自变动或改装该设备，用户可能会失去操作该设备的权利。

噪音发射声明

声压

根据 EN 27779:1991 规范，声压 Lp <70 dB。

Schalldruckpegel

Schalldruckpegel LP < 70 dB am nach EN 27779:1991.

仪器的清洗 / 回收利用

清洗仪器时，请断开电源并使用不含棉绒的湿布进行擦拭。有关仪器的回收利用信息，请联系您所在地区的 Agilent 销售代表处。

液体洒落

请不要将液体洒落到 MSD 上。

移动或存放 MSD

保持 MSD 正常运行的最佳方法是使它在具有载气流的情况下保持抽气和较高温度。如果打算移动或存放 MSD，需要采取一些预防措施。MSD 必须始终保持竖直向上，移动时尤其要引起注意。 MSD 不应较长时间处于与空气相通的状态。

2
安装 GC 色谱柱

色谱柱 30
调节色谱柱 30
调节密封垫圈 31
技巧与提示 31
重新配置柱架上的 6850 GC 色谱柱 32
准备安装毛细管色谱柱 37
在分流 / 不分流进样口中安装毛细管色谱柱 39
调节毛细管色谱柱 41
将毛细管色谱柱安装在 GC/MSD 接口中 42

在您操作 GC/MSD 系统之前，您必须选择、安装并老化好 GC 色谱柱。本章介绍了如何安装和老化色谱柱。为了选择正确的色谱柱和流速，您必须清楚您的 MSD 使用哪种真空系统。左侧面板前下角的序列号标签中标明了型号。

色谱柱

MSD 可使用的 GC 色谱柱有很多种，但是有些限制。

在调谐或数据采集时，流入 MSD 的色谱柱流速不应超过建议使用的最大流速。因此，对色谱柱的长度和流速均有限制。超过建议使用的流速会导致质谱图性能和灵敏度降低。

请记住，色谱柱流速会随柱箱温度的变化而发生较大浮动。有关如何测量色谱柱实际流速的说明，请参见"测量色谱柱流的线性速度"。利用流速计算软件和表 5 来确定给定的色谱柱能否在实际柱头压下提供可接受的流速。

表 5　气体流速

特性	G3170A G3175A	G3171A G3176A	G3172A	G3174A
高真空泵	扩散	标准分子涡轮泵	性能分子涡轮泵	性能分子涡轮泵
最佳气体流速，毫升 / 分钟*	1	1	1 - 2	1 - 2
建议使用的最大气体流速，毫升 / 分钟	1.5	2	4	4
最大气体流速 （毫升 / 分钟）†	2	2.4	6.5	6.5
最大色谱柱内径	0.25 毫米（30 米）	0.32 毫米（30 米）	0.53 毫米（30 米）	0.53 毫米（30 米）

* 流入 MSD 的总气体流速 = 色谱柱流速 + 反应气流速 （如果适用）

† 谱图性能和灵敏度有可能降低。

调节色谱柱



在将色谱柱与 GC/MSD 接口连接之前必须先老化色谱柱。

载气通常会带走一小部分毛细管色谱柱固定相。这称为色谱柱流失。色谱柱流失会将微量的固定相沉淀在 MSD 离子源中。这样会降低 MSD 的灵敏度，因此有必要清洗离子源。

在新的或交联状况欠佳的色谱柱中，色谱柱流失现象极为普遍。如果加热色谱柱时载气中含有微量的氧，则色谱柱流失会更加严重。为了最大程度地减少色谱柱流失，在将毛细管色谱柱安装到 GC/MSD 接口*之前*，应先行老化好。

调节密封垫圈

在安装密封垫圈之前，将其加热到预计的最高操作温度数次，这样可以减少从密封垫圈处发生的化学流失。

技巧与提示

- 5975 系列 MSD 的色谱柱安装过程与以前 MSD 的安装过程不同。在其他仪器上使用这个安装过程可能*不会*奏效，并且有可能损坏色谱柱或 MSD。
- 您可使用普通推钉将旧的密封垫圈从色谱柱螺母上取下来。
- 始终使用纯度高于或等于 99.9995% 的载气。
- 因为热膨胀的缘故，在数次受热与冷却后，新的密封垫圈会松动。经过两到三轮的加热循后检查密封性。
- 处理色谱柱时（尤其是接触即将插入 GC/MSD 接口的一端时），请务必带上干净的手套。

警告

如果您使用氢气作为载气，应在将色谱柱装入 MSD 中并将 MSD 抽空后，再打开载气气流。如果关闭真空泵，则氢气将积聚在 MSD 中，因而有可能发生爆炸。请参见 “ 氢气安全 ”。

警告

处理毛细管色谱柱时，请务必配戴护目镜。操作时要多加小心，避免色谱柱的末端刺破您的皮肤。

重新配置柱架上的 6850 GC 色谱柱

在安装 6850 之前，首先将其进行调整，使色谱柱末端位于较好的位置，以便在 GC MSD 接口处安装。

1 请将色谱柱（GC 运输工具箱中的 19091S-433E）放到表面清洁的地方，并且色谱柱标签在 12 点方向面朝用户。请注意，色谱柱的进样口和出口的朝向和使用 GC 检测器时的朝向是一样的，并且色谱柱的出口是放在色谱柱架的背面的（离风扇更近）。请参见图 2。

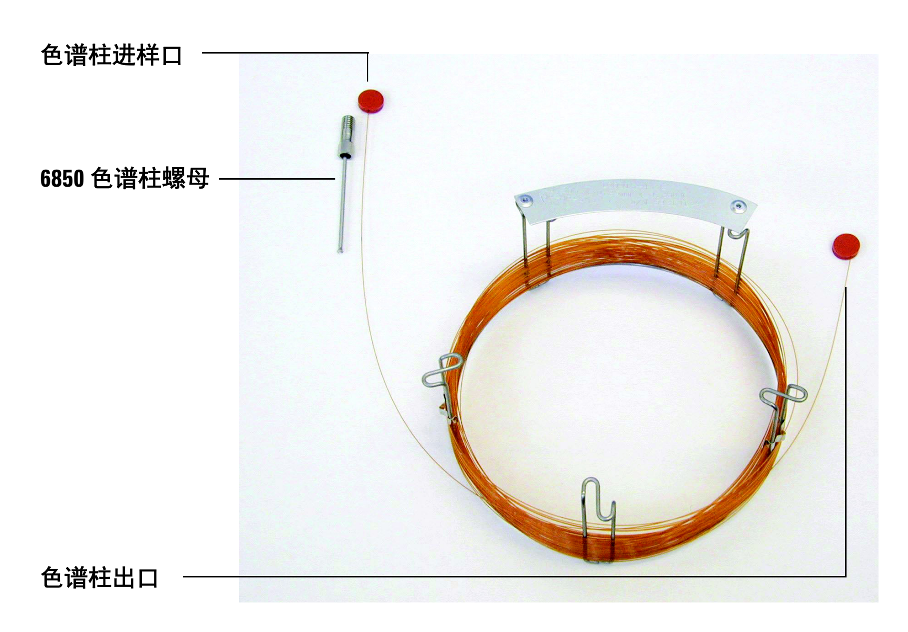


图 2　色谱柱

2 将色谱柱出口那边的隔垫冒取下，并将色谱柱松开两圈。请参见图 3。

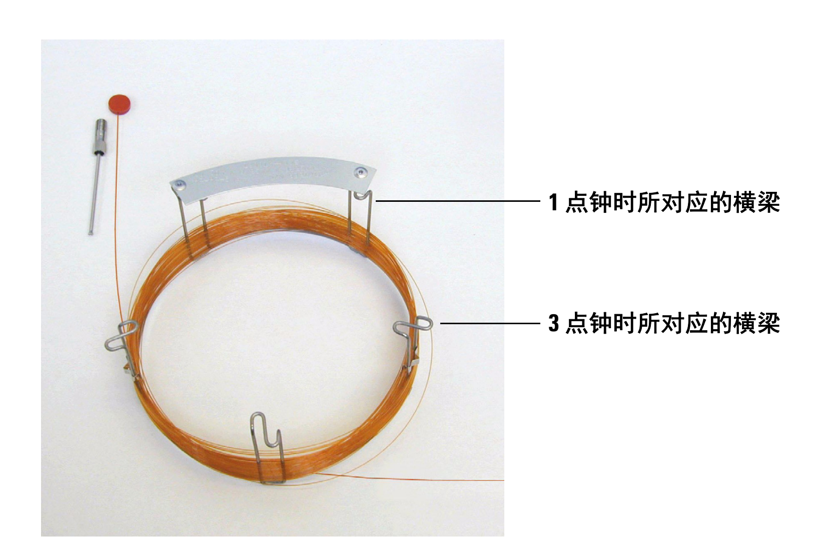


图 3　松开两圈的色谱柱

3 将三个色谱柱固定夹 （部件号 G2630-20890）以如下方式夹到色谱柱架上：

- 请将一个固定夹夹到 1 点钟时所对应的、色谱柱架上的横梁上。
- 请将两个固定夹夹到 3 点钟时所对应的、色谱柱架上的横梁上。

这些固定夹有助于合适地定向色谱柱末端，以便将其插入 GC 进样口和 MSD 接口里。

请参见图 4。

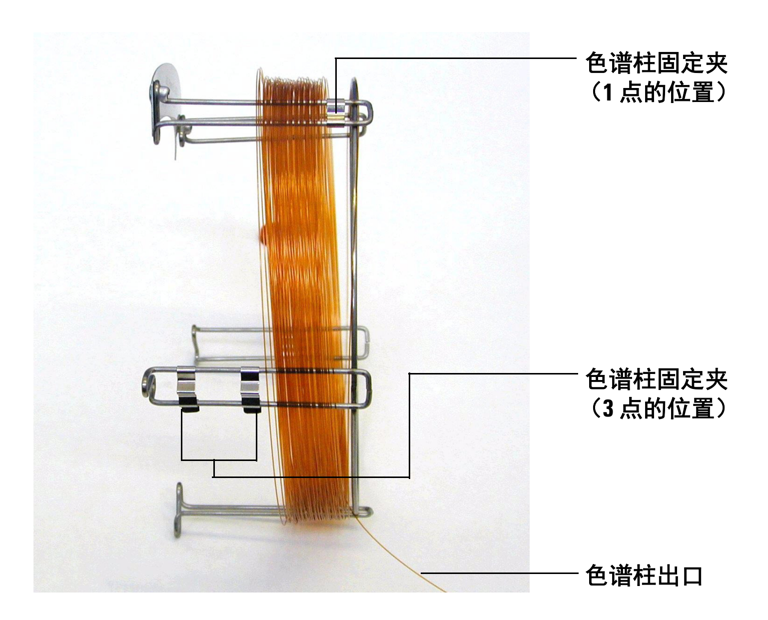


图 4 带有固定夹的色谱柱

4 将色谱柱的出口穿过 1 点位置的固定夹，这样色谱柱的出口就会指向色谱柱架的前面。请参见图 5。

小心 当心！请不要刮破色谱柱表面。

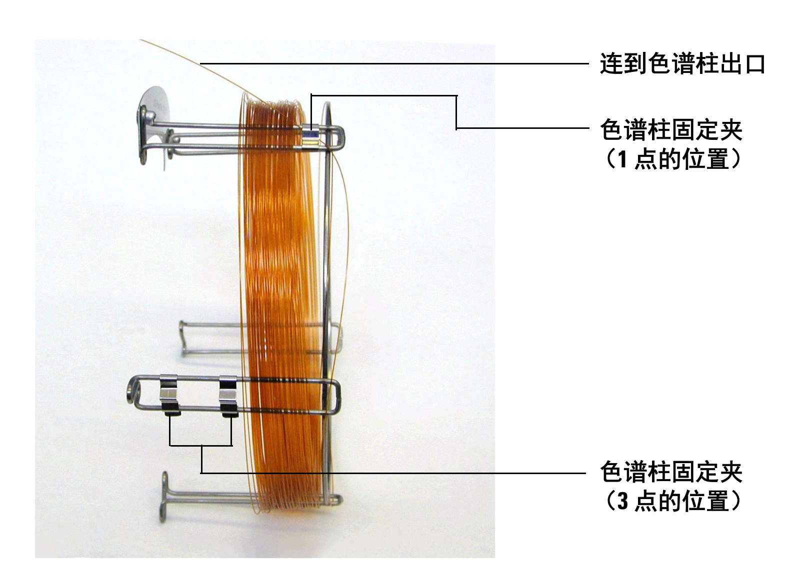


图 5 色谱柱穿过 1 点的位置

5 下一步，将色谱柱的出口穿过 3 点位置的固定夹，这样色谱柱的出口就会指向色谱柱架的背面。请确保在两个固定夹之间的色谱柱部分没有延伸到色谱柱标签上面。请参见图 6。

小心 当心！请不要刮破色谱柱表面。

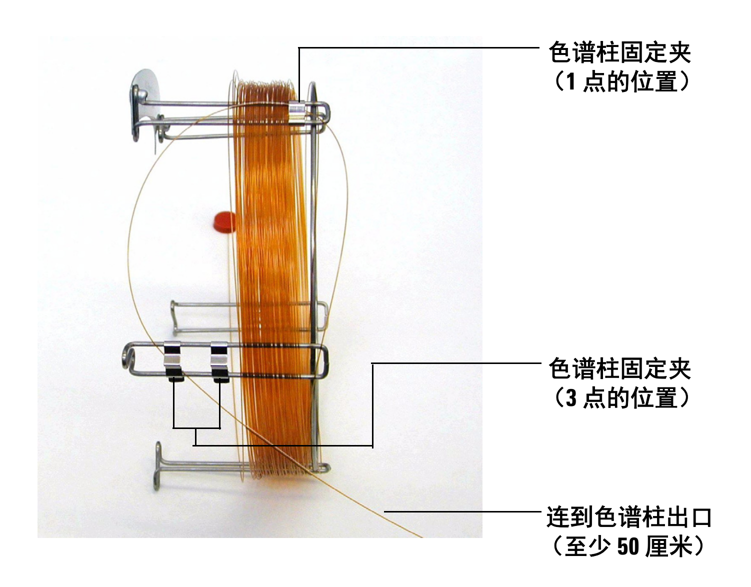


图 6 色谱柱穿过 3 点的位置

色谱柱超出 （3 点位置的）固定夹大约应该是 50 厘米。

6 要小心地将色谱柱出口末端地剩余部分重绕到色谱柱架上。

准备安装毛细管色谱柱

所需材料

- 毛细管色谱柱
- 色谱柱切割器、陶瓷 (5181-8836) 或钻石 (5183-4620)
- 密封垫圈
  - 内径为 0.27 毫米 , 用于内径为 0.10 毫米的色谱柱 (5062-3518)
  - 内径为 0.37 毫米，用于内径为 0.20 毫米的色谱柱 (5062-3516)
  - 内径为 0.40 毫米，用于内径为 0.25 毫米的色谱柱 (5181-3323)
  - 内径为 0.5 毫米，用于内径为 0.32 毫米的色谱柱 (5062-3514)
  - 内径为 0.8 毫米，用于内径为 0.53 毫米的色谱柱 (5062-3512)
- 干净的手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)
- 进样口色谱柱螺帽 （用于 Agilent 7890A、 7820A 和 6890 的 5181-8830，或用于 6850 的 5183-4732）
- 放大镜
- 隔垫 （可以是旧的、使用过的进样口隔垫）

过程

1 将隔垫、色谱柱螺帽和可老化的密封垫圈插入色谱柱的自由端（图 7）。垫圈的锥形端必须朝向远离色谱柱螺帽的一端。

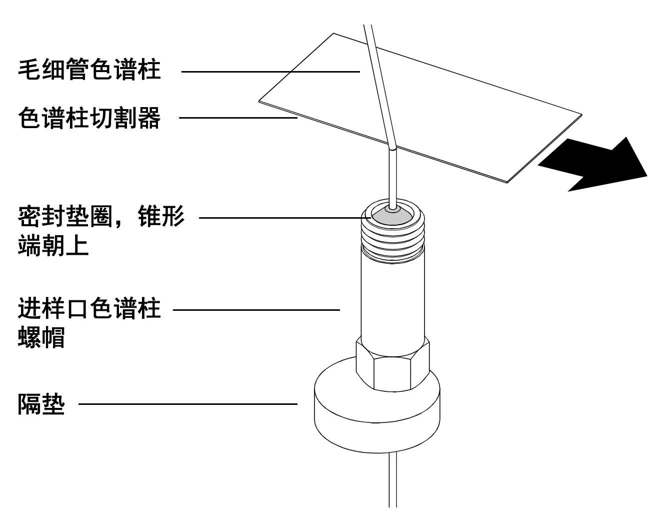


图 7 准备安装毛细管色谱柱

2 使用色谱柱切割器在距离色谱柱端部 2 厘米的位置刻线。

3 将色谱柱的端部切割下来。用大拇指将色谱柱靠紧色谱柱切割器。用色谱柱切割器的刀刃将色谱柱切断。

4 检查锯齿状刀刃或毛口的端部。如果断口不整洁或不平整，则请重复步骤 2 和 3。

5 使用不含棉绒并沾有甲醇的湿布擦拭色谱柱的自由端外侧。

在分流 / 不分流进样口中安装毛细管色谱柱

所需材料

- 干净的手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)
- 米尺
- 1/4 英寸 和 5/16 英寸呆扳手 (8710-0510)

要在其他类型的进样口中安装色谱柱，请参考“气相色谱仪用户信息”。

过程



1 准备安装色谱柱 （第 37 页）。
2 调整色谱柱，使其比密封垫圈端部高出 4 至 6 毫米 （图 8）。

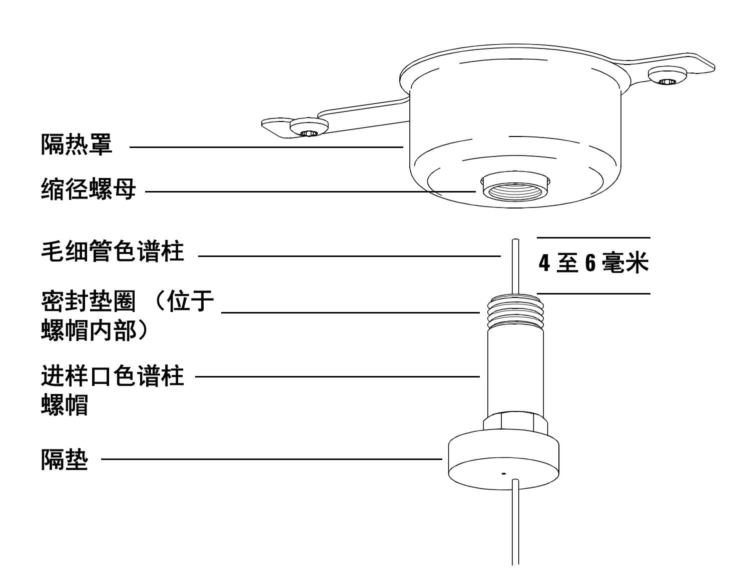


图 8 在分流 / 无分流进样口中安装毛细管色谱柱

3 将隔垫插入以将螺帽和密封垫圈放置在正确的位置。
4 将色谱柱插入进样口。
5 将螺帽沿色谱柱向上插入进样口底部并用手指拧紧螺帽。
6 调整色谱柱位置以使隔垫与色谱柱螺帽的底部对齐。
7 将色谱柱螺帽再拧紧 1/4 到 1/2 圈。轻轻地拉一下色谱柱，它应该不会滑脱。
8 打开载气气流。
9 将色谱柱的自由端浸入异丙醇中，检验是否有载气气流。查看气泡。

调节毛细管色谱柱

所需材料

- 载气 （纯度为 99.9995% 或更高）
- 1/4 英寸 和 5/16 英寸呆扳手 (8710-0510)

警告

不要使用氢气来老化毛细管色谱柱。 GC 柱箱中的积聚氢气会引起爆炸。如果您打算使用氢气作为载气，请首先使用超纯的（纯度为 99.999% 或更高）惰性气体 — 如氦气、氮气或氩气 — 来老化色谱柱 .

过程



1 将色谱柱安装在 GC 进样口中 （第 39 页）。
2 不加热 GC 柱箱的情况下，在色谱柱中通载气 5 分钟。
3 将柱箱温度以每分钟 5 °C 的速度提升，使其比最高分析温度高出 10 °C。
4 一旦柱箱温度超过 80 °C，立即将 5μL 甲醇注入 GC 中。然后每隔 5 分钟注入一次，重复两次。这样做有助于在将色谱柱安装到 GC/MSD 接口之前去掉色谱柱上的污物。

小心

无论是 GC/MSD 接口中的、 GC 柱箱中的或进样口中的温度，都绝对不得超过色谱柱最高温度。

5 保持此温度。允许通载气数个小时。
6 将 GC 柱箱温度降至一个较低的待机温度。

另请参见

有关安装毛细管色谱柱的详细信息，请参见应用备注*为进行高性能 MS 分析在 GC 中优化不分流注射*，刊号 5988-9944EN。

将毛细管色谱柱安装在 GC/MSD 接口中

Agilent 7890A 和 7820A，以及 6890 GC

所需材料

- 色谱柱切割器、陶瓷 (5181-8836) 或钻石 (5183-4620)
- 密封垫圈
  - 内径为 0.3 毫米，用于内径为 0.10 毫米的色谱柱 (5062-3507)
  - 内径为 0.4 毫米，用于内径为 0.20 毫米和 0.25 毫米的色谱柱 (5062-3508)
  - 内径为 0.5 毫米，用于内径为 0.32 毫米的色谱柱 (5062-3506)
  - 内径为 0.8 毫米，用于内径为 0.53 毫米的色谱柱 (5062-3512)
- 手电筒
- 手持透镜 （放大镜）
- 干净的手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)
- 接口色谱柱螺帽 (05988-20066)
- 护目镜
- 1/4 英寸 和 5/16 英寸呆扳手 (8710-0510)

小心 请注意，5975 系列 MSD 的色谱柱安装过程与以前 MSD 的安装过程不同。使用其他仪器的安装过程会导致灵敏度降低，并且有可能损坏 MSD。

过程

1 调节色谱柱 （第 41 页）。
2 为 MSD 通风 （第 80 页）并打开质量分析器腔体 （第 82 页）。确保您可以看到 GC/MSD 接口的末端。



3 如果安装了 CI 接口，请从接口的 MSD 端取下加了弹簧的端密垫。
4 将接口螺帽和可老化的密封垫圈插入 GC 色谱柱的自由端。密封垫圈的锥形端必须朝向螺帽。

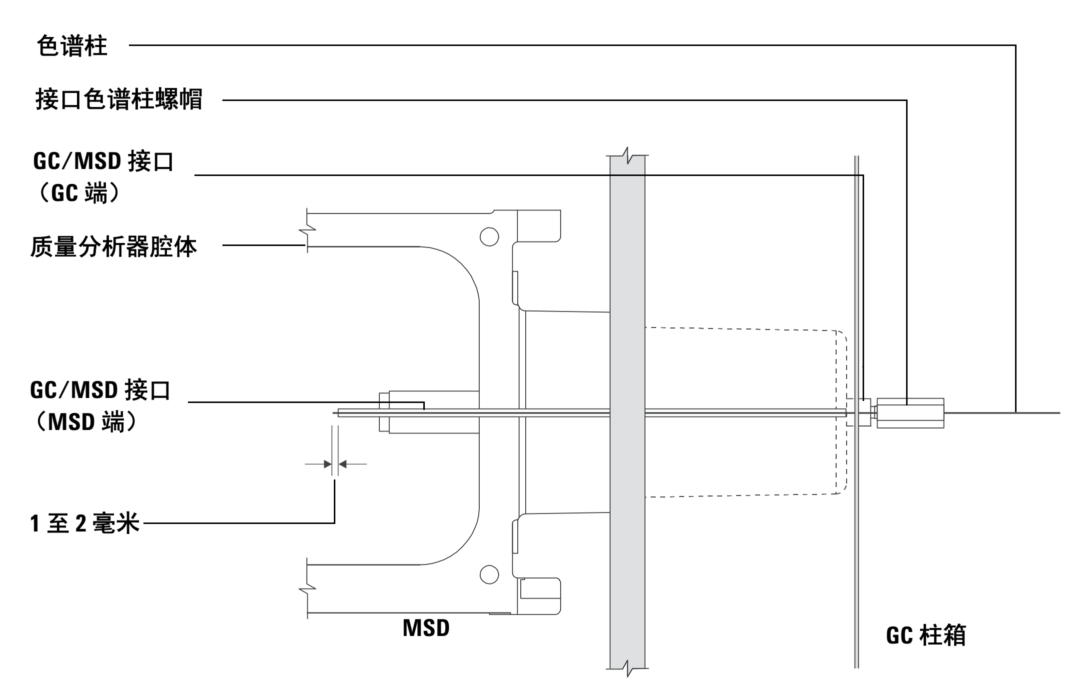


图 9 将毛细管色谱柱安装在 GC/MSD 接口中

5. 将色谱柱插入 GC/MSD 接口 （图 9），直到您可从质量分析器腔体将其拉出。
6. 从色谱柱端部切下 1 厘米 （第 32 页）。不要让任何色谱柱碎片掉入质量分析器腔体中。这些碎片有可能损坏高真空泵。
7. 使用不含棉绒并沾有甲醇的湿布清洗色谱柱的自由端外侧。
8. 调整色谱柱，使其比接口端部高出 1 至 2 毫米。

   如有必要，请使用手电筒和手持透镜查看质量分析器腔体内部色谱柱的端部。*不要*用手指触摸色谱柱的端部。

9 用手拧紧螺帽。拧紧螺帽时要确保色谱柱的位置没有发生变化。如果先前已将加了弹簧的端密垫拆下，请重新将其安装上。



10 检查 GC 柱箱以确保色谱柱没有碰到柱箱壁。

11 将螺帽拧紧 1/4 到 1/2 圈。经过一到两轮的加热循环后检查密封性。

6850 GC

1 小心地将 GC 色谱柱的出口末端解开，直到接触到 3 点位置的固定夹。

2 将接口色谱柱螺帽 （部件号 05988-20066）和密封垫圈 （部件号 5062-3508）滑到 GC 色谱柱的出口末端。

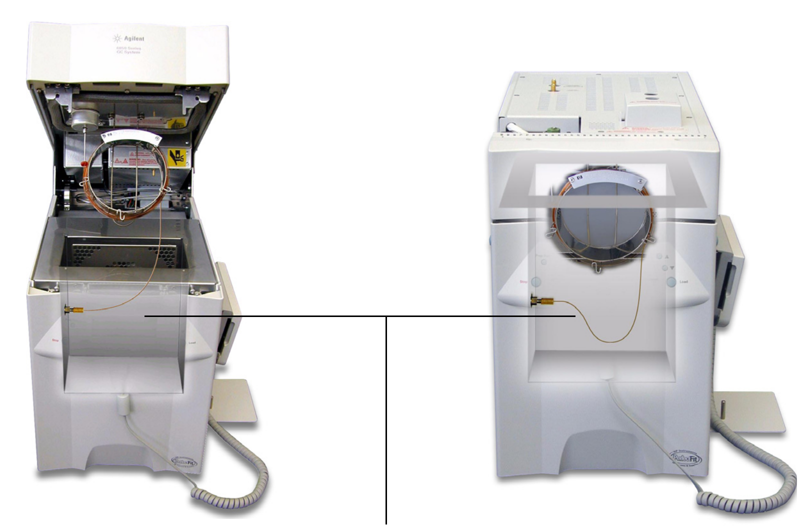
   密封垫圈的锥形端必须朝向螺帽。

3 将色谱柱插进 GC/MSD 接口中，直到色谱柱插入质量分析器腔体至少 5 厘米。

4 将（从 3 点位置的固定夹到接口色谱柱螺帽之间的）色谱柱的长度调整为 22 ～ 28 厘米。请参见图 10。

5 用手拧紧接口螺帽。

6 当观察时，要小心关闭柱箱盖并留心色谱柱没有出现明显的弯曲或碰到柱箱壁 / 柱箱盖。多次尝试该过程。



22–28 厘米，即 3 点固定夹的位置到 GC/MSD 接口螺帽之间的距离

图 10　打开和关闭柱箱盖。

7 松开接口螺帽，并再将色谱柱推进质量分析器腔体 3 ～ 5 厘米。

8 要净切削色谱柱，这样目前就只有 3～5 厘米的色谱柱伸入到质量分析器腔体里。

9 使用不含棉绒并沾有甲醇的湿布清洗色谱柱的自由端外侧。

10 调整色谱柱，这样它将伸入到质量分析器腔体 1-2 毫米，越过了 GC/MSD 接口，并用手拧紧螺帽。请参见图 11。

再次拧紧螺帽时要确保色谱柱的位置没有发生变化。

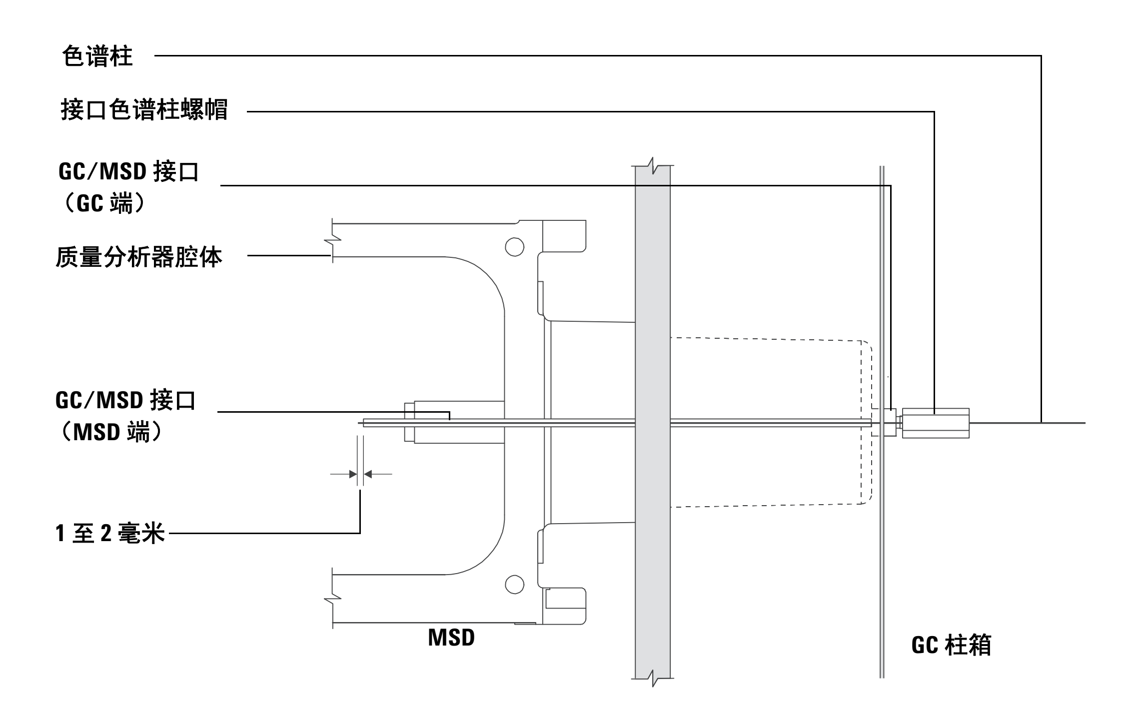


图 11　MSD - GC 色谱柱连接

11 重复 步骤 6，以便确保色谱柱的完整性。

12 用 1/4 英寸开口端的呆扳手再拧紧接口螺帽 1/4 到 1/2 圈。

经过一到两轮的加热循环后检查密封性。

13 打开 GC。

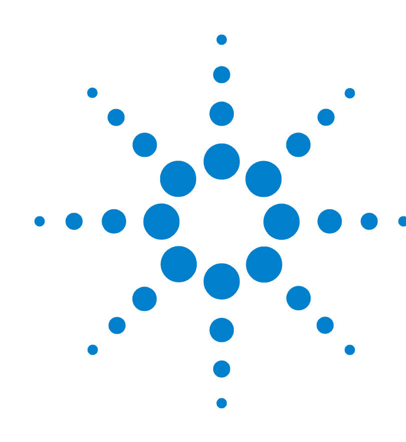
14 请确认进样口所设的温度为 25 °C。

15 请关闭质量分析器侧板，然后将电源和侧板控制缆线重新连接。

16 打开 MSD 电源开关来启动 MSD 抽气。

按紧 MSD 侧板来使它获得良好的密封性。确认前级泵和前端风扇是打开的，并且前级泵在 60 秒之内停止发出汩汩的响声。

17 重新安装 MSD 质量分析器外壳。



3
在电子轰击模式 (EI) 下操作

从数据系统中操作 MSD 49
从本地控制面板 （LCP）中操作 MSD 49
LCP 状态消息 51
LCP 菜单 53
EI GC/MSD 接口 56
打开 MSD 之前 58
抽气 59
控制温度 59
控制色谱柱流速 60
放空 MSD 61
查看 MSD 质量分析器温度和真空状态 62
设置 MSD 温度和真空状态参数显示窗口 64
设置 MSD 质量分析器温度 65
从化学工作站中设置 GC/MSD 接口温度 67
监测高真空压力 69
测量色谱柱流的线性速度 71
确认色谱柱流速 72
调谐 MSD 73
验证系统性能 74
高质量测试 （5975 系列 MSD） 75
拆下 MSD 外壳 78
放空 MSD 80
打开质量分析器腔体 82
关闭质量分析器腔体 84
对 MSD 进行抽气 88
移动或存放 MSD 90
从 GC 中设置接口温度 92

如何执行 MSD 的一些基本操作过程。

小心

软件和固件会定期修改。如果这些过程中的步骤与您的 MSD 化学工作站软件不一致，请参见软件提供的手册和联机帮助，以了解详细信息。

从数据系统中操作 MSD

软件执行的任务有抽气、监测压力、设置温度、调谐和准备放空。这些任务将在本章中一一介绍。数据采集和数据分析在 MSD 化学工作站软件提供的手册和联机帮助中也有介绍。

从本地控制面板 （LCP）中操作 MSD

本地控制面板 (LCP) 上显示 MSD 的状态或在不使用 Agilent GC/MSD 化学工作站的情况下直接在 MSD 上启动一个任务。

由于 GC/MSD 化学工作站可能位于局域网 (LAN) 的任何地方，因此，GC/MSD 化学工作站有可能和它要操作的设备离得较远。但是 LCP 可通过 LAN 与 GC/MSD 化学工作站交互，所以您依旧可以使用 GC/MSD 化学工作站的软件功能，比如调谐 MSD 或让它开始运行。

注意 但是，通过 LCP 只能使用一部分功能，GC/MSD 化学工作站才是带有完整功能、能对大多数仪器进行可控操作的控制器。

操作模式

LCP 有两种操作模式：状态模式和菜单模式。

状态 模式只有在仪器处于无相互作用的情况下才能使用，这个模式只能简单地显示 MSD 仪器的当前状态或者它的通信连接情况。如果您选择 [**菜单**]，然后选择 [**否 / 取消**]，您就回到状态模式。

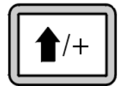
*菜单*模式下，您能够查询 GC/MSD 的各个部分，并启动一些活动，比如运行方法或序列或准备放空系统。

访问菜单中的某一项。

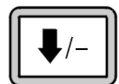
Menu 请重复按 [**菜单**]，直到您想要的菜单出现。

Item 请重复按 [**选项**]，直到您想要的选项出现。

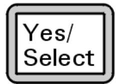
使用下列按钮对弹出的问题进行回答或进行选项选择。



使用 [**上移**] 增加显示值或向上滚动屏幕 （当出现消息列表时）。



使用 [**下移**] 减少显示值或向下滚动屏幕 （当出现消息列表时）。



请使用 [**是 / 选择**] 以接受当前值。



请使用 [**否 / 取消**] 返回状态模式。

在您进行完选择，或已经浏览了全部的有效菜单之后，显示屏将自动返回显示状态模式。

如果按 [**菜单**]，然后按 [**否 / 取消**]，显示屏将显示状态模式。

如果按两次 [**否 / 取消**] 您可以随时返回状态模式。

LCP 状态消息

下列消息可能出现在 LCP 上，告知您 MSD 系统的当前状态。如果 LCP 当前处于菜单模式，浏览完所有菜单就可返回状态模式。

注意 如果 GC/MSD 化学工作站没有运行在线仪器会话功能，就不会显示任何消息。

化学工作站调用 < 时间戳 >

Agilent MSD Productivity 化学工作站软件正在启动。

执行不同 < 类型 > 的调谐

调谐程序正在运行 （类型 = 快速调谐或自动调谐）。

设备可用的 < 时间戳 >

Agilent MSD Productivity 化学工作站软件没有运行。

调用方法 < 方法名 >

方法参数被送往 MSD。

调用 MSD 固件

正在初始化 MSD 固件。

如果 MSD *没有*正确完成它的启动序列，下列消息就有可能出现在 LCP 上。

未找到服务器
请检查 LAN 连接

查找服务器
Bootp 查询 xxx

上述消息说明 MSD 没能从 Agilent Bootp Service 收到它的独立 IP 地址。如果在您登入您本人在 GC/MSD 化学工作站的帐户之后，这些消息依然出现，请查阅软件安装手册中故障排除部分。

调用 OS

正在初始化仪器控制器的操作系统。

< 方法 > 完成 < 时间戳 >

运行和由此产生的数据处理完成。即便运行因故提前完成，也将显示同样的消息。

方法已调用 < 方法名 >

方法参数已送往 MSD。

MS 被 < 计算机名 > 锁定

MS 参数只能通过 GC/MSD 化学工作站进行修改。

请按侧板

这个提醒出现在操作系统启动之时，请您按下 MSD 的侧板以确保良好的真空密封性。

运行：< 方法 > 正在采集 < 数据文件 >

正在运行；正在从指定的数据文件中采集。

在启动时查看系统状态

1 下列消息在系统启动时将出现在 LCP 显示屏上：
   - **请按侧板**
   - **调用 OS**
   - **请按侧板**
   - **调用 MSD 固件**
2 请持续按 MSD 侧板，直到出现 **MSD 准备就绪**这条消息。这将促使仪器更快地抽气。

LCP 菜单

要访问某菜单选项，请重复按 [**菜单**] 直到您想要的菜单出现，然后按 [**选项**] 直到您想要的选项出现。表 6 至表 11 列出菜单和选项。

注意 许多菜单选项，特别是在化学工作站、 MS 参数以及维护菜单上的选项，在仪器采集的时候都不起作用。

表 6 化学工作站菜单

行动	说明
运行方法	显示当前方法名并开始分析。
运行序列	显示当前序列并开始一个序列。
运行当前调谐过程	显示当前调谐文件并开始自动调谐 （只能是 EI 模式的调谐， CI 模式的调谐必需通过 GC/MSD 化学工作站进行）。
消息数	显示消息数量和最后出现的消息内容。使用箭头按键查看前面的消息 （最多 20 条）。
释放化学工作站	从 MSD 上解除和 GC/MSD 化学工作站的联系。
连接状态	显示 LAN 的 MSD 连接状态 远程 = 与 GC/MSD 化学工作站在线会话相连 本地 = 未与 GC/MSD 化学工作站在线会话相连
仪器名称	显示与 GC/MSD 化学工作站在线会话相连的仪器的名称。仪器的名称就是通过“GC/MSD 化学工作站配置”对话框指定并提交给 MSD 的名称。

表 7 维护菜单

行动	说明
准备放空	提示您关闭 GC 然后准备放空仪器，按 [**是 / 选择**] 放空开始。
抽气	启动抽气序列。

表 8 MS 参数菜单

行动	说明
高真空压力	只有 Micro-Ion 真空计安装时有用。
分子涡轮泵转速	显示分子涡轮泵的转速。
前级压力	显示前级压力。
MSD 故障状态	报告一个十进制和十六进制的综合故障状态代码，显示所有可能的故障。
离子源温度， °C	显示并设置离子源温度。
质量过滤器温度， °C	显示并设置质量过滤器温度。
CI 反应	显示 CI 反应气体和气流量 （如果已安装）。

注意

当一个在线 GC/MSD 化学工作站会话 MSD 连接的时候， MS 参数不能在 LCP 上进行设置。

表 9 网络菜单

行动	说明
MSD 通过 BootP 获得的 IP	显示 MSD 的 IP 地址。
网关 IP 地址	显示 MSD 的网关 IP 地址。
子网掩码	显示 MSD 的 子网掩码。
化学工作站 IP 地址	显示 GC/MSD 化学工作站的 IP 地址。
GC IP 地址	显示 GC 的 IP 地址。
Ping 网关	检查与网关的连接。

表 9 网络菜单 （续）

行动	说明
Ping 化学工作站	检查与 GC/MSD 化学工作站的连接。
Ping GC	检查与 GC 的连接。
MS 控制器 MAC	显示 MSD 中智能卡的 MAC 地址。

表 10 版本菜单

行动	说明
控制固件	显示 MSD 固件版本。
操作系统	显示 GC/MSD 化学工作站操作系统的版本。
前面板	显示 LCP 的版本。
记录放大器	显示版本信息。
侧面板	显示侧面板类型。
主面板	显示主面板类型。
序列号	指通过“GC/MSD 化学工作站配置”对话框指定给 MSD 的序列号。

表 11 控制器菜单

行动	说明
重启控制器	启动 LAN/MS 控制卡。
测试 LCP	启动一个分屏显示器的诊断测试。
测试 GC/MSD 化学工作站的 HTTP 连接。	检查 HTTP 服务器的状态。

EI GC/MSD 接口

GC/MSD 接口（图 12）是插入到 MSD 中用于毛细管色谱柱的加热管道。它由螺栓固定于质量分析器腔体的右侧，并带有 O 形环密封垫。GC/MSD 接口还具有保护壳，此壳应保留在原来的位置。

GC/MSD 接口的一端穿过气相色谱仪的一侧并延伸进入 GC 柱箱。这一端上带有螺纹，可使用螺帽和密封垫圈与色谱柱相连。接口的另一端插入到离子源。毛细管色谱柱的最后 1 到 2 毫米延伸超出导管的末端并进入电离室。

GC/MSD 接口由筒形电子加热器加热。一般来说，加热器由 6890 系列 GC 上的第 2 热辅路加热区提供能量并进行控制。对于 6850 系列 GC，加热器连接到辅助加热区。对于 7820A 系列 GC，加热区连接到单进样口型号的后进样口加热区，或连接到双进样口型号的手动阀加热区。可通过 MSD 化学工作站或气相色谱仪设置接口温度。接口中的传感器（热电偶）可监测温度。

GC/MSD 接口应运行于 250 °C 至 350 °C 范围内。基于此限制，接口温度应稍微高于 GC 柱箱的最高温度，但是*绝对不*高于色谱柱最高温度。

EI GC/MSD 接口只能用于 EI 离子源。而 CI GC/MSD 接口既可用于 EI 也可用于 CI 离子源。

另请参见

“将毛细管色谱柱安装在 GC/MSD 接口中”。

警告 **GC/MSD 接口运行于高温下。如果当 GC/MSD 很热时触摸它，会被灼伤。**

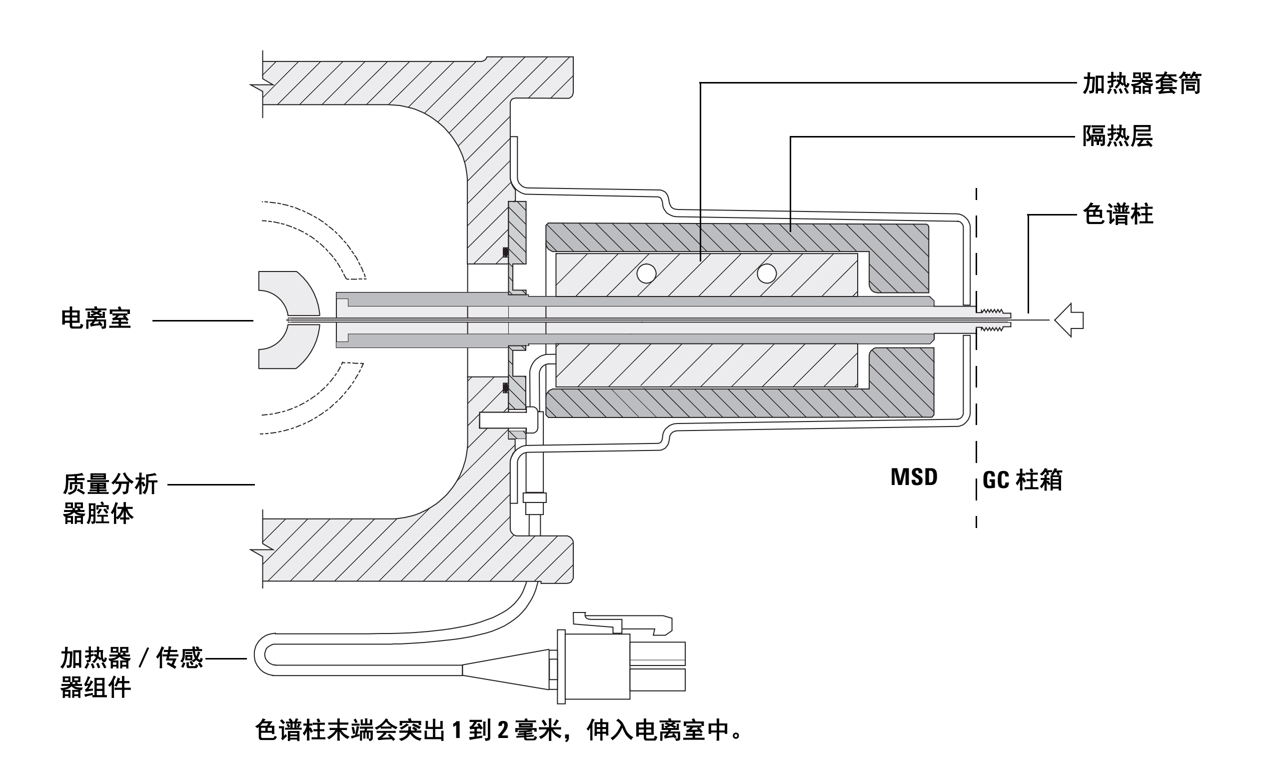


图 12 EI GC/MSD 接口

打开 MSD 之前



打开或尝试操作 MSD *之前*，请确认以下事项。

- 放空阀必须关闭 （旋钮已顺时针完全拧至一侧）。
- 所有其他真空密封件和接头均已到位并正确紧固。（不应拧紧前面侧板上的螺钉，除非使用了危险的载气或反应气。）
- MSD 已连接到接地电源。
- GC/MSD 接口延伸入 GC 柱箱。
- GC 进样口和 GC/MSD 接口中安装了可老化的毛细管色谱柱。
- GC 已打开，但 GC/MSD 接口的加热区、 GC 进样口和柱箱处于关闭状态。
- 已使用推荐的净化器将纯度最低为 99.9995% 的载气用管道连接至 GC。
- 如果使用氢作为载气，则载气流必须关闭，并且前面侧板上的指旋螺钉不能拧太紧。
- 前级泵废气必须正确排出。

警告 **前级泵的废气中包含所分析的溶剂和化学物质。如果使用标准前级泵，那么也会有泵油残留。如果您正在使用有毒溶剂或分析有毒的化学物质，请取下净化器 （标准泵）并安装一根软管 （11 – 毫米）以便将前级泵废气排放到室外或排入通风 （废气）橱内。请遵守当地法规。与标准泵配套的净化器只收集泵油。它不收集或过滤有毒的化学物质。**

警告 **如果使用氢气作为载气，则在 MSD 抽气前请勿打开载气流。如果关闭真空泵，则氢气将积聚在 MSD 中，因而有可能发生爆炸。在使用氢气载气对 MSD 进行操作之前，请阅读“氢气安全”。**

抽气

数据系统或本地控制面板可帮助您对 MSD 进行抽气操作。此过程大部分都是自动的。关闭放空阀并打开主电源开关（按侧板时）后，MSD 会自动进行抽气。数据系统软件监测并显示抽气过程中的系统状态。当压力足够低时，程序会打开离子源和质量过滤器加热器，并提示打开 GC/MSD 接口加热器。如果 MSD 不能正确抽气就会关闭。

使用菜单或 MS 参数显示窗口，数据系统可显示：

- 分子涡轮泵 MSD 的发动机转速 （百分比转速）
- 扩散泵 MSD 的前级压力
- 可选设备 G3397A Micro-Ion 真空计控制器的 MSD 质量分离器腔体压力（真空）

LCP 也能显示这些数据。

控制温度

MSD 温度是通过数据系统进行控制的。 MSD 具有用于离子源和四极杆质量过滤器的独立的加热器和温度传感器。您可以从数据系统或本地控制面板调整设定值和查看这些温度。

一般来说，GC/MSD 接口加热器由 GC 上的第 2 热辅路加热区提供能量并进行控制。对于 6850 系列 GC，加热器连接到辅助加热区。对于 7820 系列 GC，加热区连接到单进样口型号的后进样口加热区，或连接到双进样口型号的手动阀加热区。可通过数据系统或 GC 设置和监测 GC/MSD 接口温度。

控制色谱柱流速

载气流速由 GC 中的柱头压控制。对于给定的柱头压力，色谱柱流速将随着 GC 柱箱温度的上升而下降。通过将电子压力控制 (EPC) 和色谱柱模式设置为**恒定流量**，可维持相同的色谱柱流速，而不必考虑温度变化。

MSD 可用于测量实际的色谱柱流速。可以注入*少*量的空气或其他无保留的化学物质，并测量它到达 MSD 所需的时间。通过这种时间测量，可计算出色谱柱流速。请参见第 71 页。

放空 MSD

数据系统中的程序会引导您完成放空过程。该程序将在正确的时间关闭 GC 和 MSD 加热器以及扩散泵加热器或分子涡轮泵。它还能够让您监测 MSD 中的温度并指示何时放空 MSD。

如果放空不正确， MSD 会受到损坏。如果在扩散泵完全冷却之前放空 MDS，扩散泵将使泵液倒流入质量分析器。如果在分子涡轮泵以正常转速的 50% 以上运转时进行放空，则会损坏涡轮泵。

警告

确保在放空 MSD 之前 GC/MSD 接口和质量分析器区域已冷却（低于 100 度）。温度为 100 度时足以灼伤皮肤。处理质量分析器部件时请始终戴上布手套。

警告

如果使用氢气作为载气，则关闭 MSD 电源之前必须停止载气流。如果关闭前级泵，则氢气将积聚在 MSD 中，因而有可能发生爆炸。在使用氢气载气对 MSD 进行操作之前，请阅读"氢气安全"。

小心

绝对不能通过将空气通入前级软管的任何一端来放空 MSD。请使用放空阀或卸下色谱柱螺帽和色谱柱。

请勿在分子涡轮泵以正常转速的 50% 以上运转时进行放空。

请勿超过推荐的最高总气体流速。请参见"5975 系列 MSD 的型号和特性 "。

查看 MSD 质量分析器温度和真空状态

还可使用本地控制面板执行此任务。有关详细信息，请参见 G1701EA GC/MSD《化学工作站入门》手册。

过程

1 在“仪器控制”视图中，从“仪器”菜单中选择**编辑调谐参数**（图 13）。

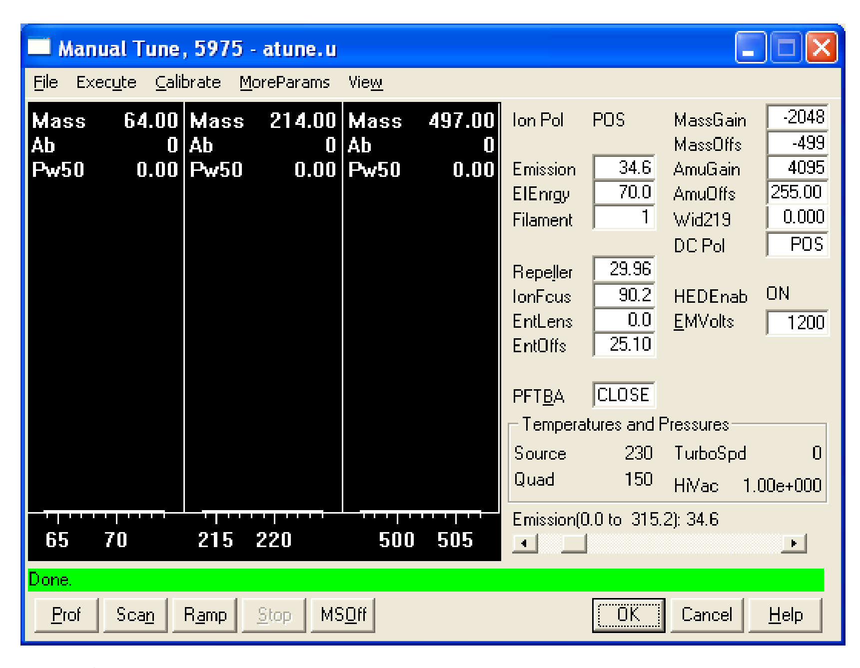


图 13 调谐参数

2 从**调用 MS 调谐文件**对话框中选择方法要使用的调谐文件。

3 质量分析器温度和真空状态显示在**区域**字段中。

除非刚刚开始抽气过程，否则前级压力应小于 300 mTorr, 或分子涡轮泵应至少以正常转速的 80% 运行。只要扩散泵保持冷却或分子涡轮泵的运行转速低于正常转速的 80%， MSD 加热器就保持关闭。一般情况下，前级压力小于 100 mTorr，而分子涡轮泵的转速为 100%。

MSD 加热器在抽气周期结束时打开，在放空周期开始时关闭。在放空或抽气过程中，即使两个 MSD 区域都关闭，报告的设定值也不会改变。

设置 MSD 温度和真空状态参数显示窗口

参数显示窗口显示单个仪器参数的当前值。参数显示窗口可添加到标准的仪器控制窗口中。可将参数显示窗口设置为在实际参数变化超出其用户定义的设置值时改变颜色。

过程

1 从“仪器”菜单中选择 **MS 参数显示窗口**。

2 在**编辑 MS 参数显示窗口**框的**类型**下，选择**区域**。

3 在**参数**下，选择 **MS 源**，然后单击**添加**。

4 在**参数**下，选择 **MS 四极杆**，然后单击**添加**。

5 在**参数**中 , 选择**前级泵** （或者**涡轮转速**），然后点击**添加**。

6 选择所需的其他参数显示窗口，然后**添加**它们。

7 单击**确定**。新的参数显示窗口将上下相邻堆放在“仪器控制”窗口的右下角。要看到所有参数显示窗口，必须移动它们。

8 单击每个参数显示窗口并将其拖到所需的位置。请参见图 14，该图提供了一种排列参数显示窗口的方式。

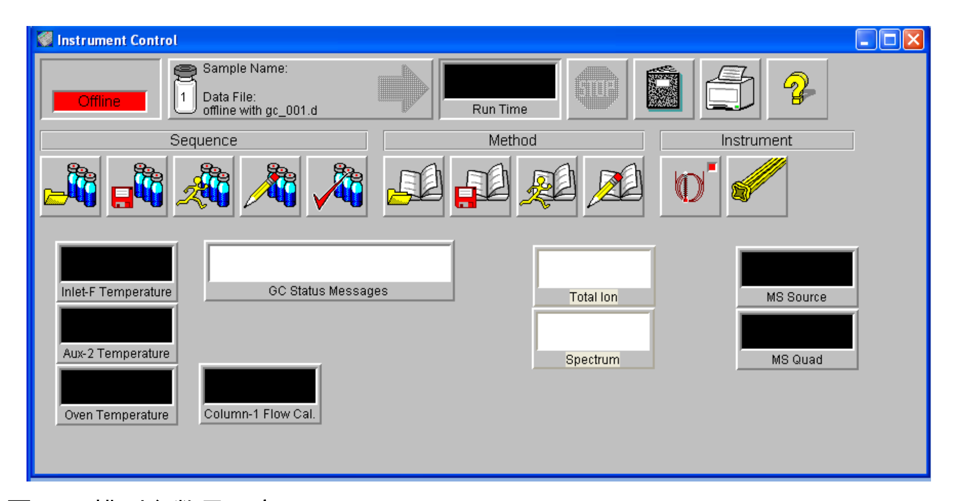


图 14　排列参数显示窗口

9 要使新设置成为方法的一部分，请从“方法”菜单中选择**保存**。

设置 MSD 质量分析器温度

MSD 离子源和质量过滤器 （四极杆）温度的设定值存储在当前的调谐 (*.u) 文件中。调用方法后，会自动下载与该方法相关的调谐文件中的设定值。

过程

1 在“仪器控制”视图中，从“仪器”菜单中选择**编辑调谐参数**。

2 从**更多参数**菜单中选择**温度** （图 15）。

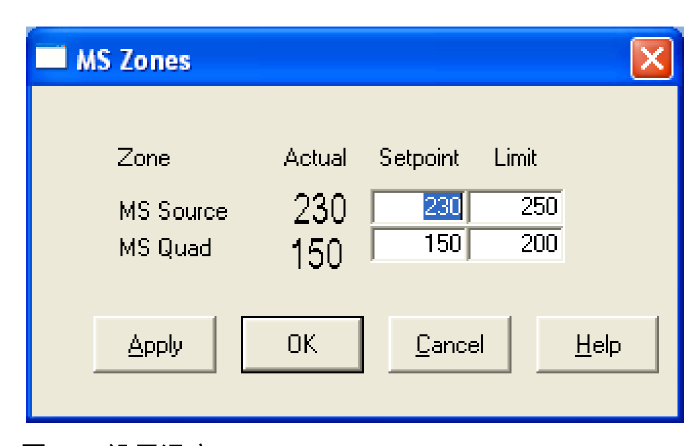


图 15 设置温度

3 在设定值字段中键入所需的源和四极杆 （质量过滤器）温度。有关推荐的设定值，请参见表 12。

GC/MSD 接口、离子源和四极杆加热区是相互影响的。如果一个区域的设定值与相邻区域的的设定值差异太大，则质量分析器加热器可能无法准确地控制温度。

警告 **四极杆不能超过 200 °C，离子源不能超过 350 °C。**

4 要关闭该屏幕，请单击：

- **应用，**将新的温度设定值发送到 MSD。
- **确定，**以更改当前调用的调谐文件，但是不将任何设定值下载到 MSD（要下载设定值，请使用**应用**）。
- **取消，**退出面板，而不更改当前调用的调谐文件或将任何设定值下载到 MSD。

5 当**保存 MS 调谐文件**对话框出现时，单击**确定**将更改保存到同一文件，或键入新的文件名然后单击**确定**。

表 12 推荐的温度设置

	EI 操作	PCI 操作	NCI 操作
MS 源	230	250	150
MS 四极杆	150	150	150

从化学工作站中设置 GC/MSD 接口温度

过程

1 选择**视图 > 仪器控制**。
2 选择**仪器 >GC 编辑参数**。
3 单击**辅助**图标以编辑接口温度 （图 16）。

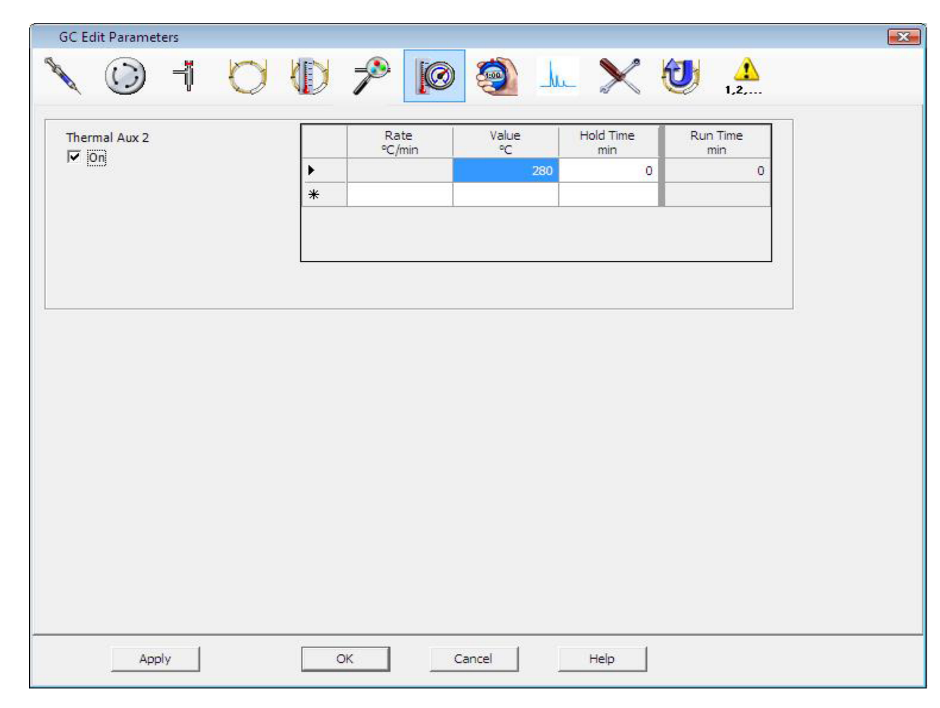


图 16 设置接口温度

4 查看加热器是否处于**打开**状态，然后在**值 °C** 列中键入设定值。

典型的设定值为 280 °C。范围是 0 °C 到 350 °C。如果设定值低于环境温度，则会使接口加热器关闭。

小心 绝对不能超过色谱柱的最高温度。

5 单击**应用**以下载设定值，或单击**确定**下载设定值并关闭窗口。

6 要使新设置成为方法的一部分，请从“方法”菜单中选择**保存**。

小心

确保已打开载气，并且在加热 GC/MSD 接口或 GC 柱箱前已吹扫了色谱柱中的空气。

监测高真空压力

压力监测需要可选设备 G3397A Micro-Ion 真空计。

所需材料

- Micro-Ion 真空计 (G3397A)

警告

使用氢气作为载气时，如果氢气有可能在质量分析器腔体中积聚，请勿打开 Micro-Ion 真空计。在使用氢气载气对 MSD 进行操作之前，请阅读“氢气安全”。

过程

1. 启动 MSD 并对其执行抽气操作 （第 88 页）。
2. 在“调谐和真空控制”视图中，从“真空”菜单中选择**开启 / 关闭真空计**。
3. 在“仪器控制”视图中，您可以设置 MS 参数显示窗口以方便阅读。真空也可通过 LCP 或 手动调谐屏幕查阅。

在 EI 模式下对运行压力影响最大的是载气（色谱柱）流。表 13 列出了各种氦载气流的典型压力。这些压力是近似值，根据仪器的不同，这些压力可能相差 30%。

表 13 Micro-Ion 真空计读数

色谱柱流量，mL/min	**真空计读数， Torr** ***性能*** **分子涡轮泵**	**真空计读数， Torr** ***标准*** **分子涡轮泵**	**真空计读数， Torr** ***扩散*** **泵**	**前级泵读数， Torr** ***扩散*** **泵**
0.5	3.18E–06	1.3E–05	2.18E–05	34.7
0.7	4.42E–06	1.83E–05	2.59E–05	39.4
1	6.26E–06	2.61E–05	3.66E–05	52.86
1.2	7.33E–06	3.11E–05	4.46E–05	60.866
2	1.24E–05	5.25E–05	7.33E–06	91.784
3	1.86E–05	8.01E–05	1.13E–04	125.76
4	2.48E–05			
6	3.75E–05			

如果压力持续高于列出的值，请参见 MSD 化学工作站软件中的联机帮助，了解有关对漏气和其他真空问题进行故障排除的信息。

测量色谱柱流的线性速度

对于诸如 MSD 使用的毛细管色谱柱，通常是测量流速而非流量。

过程

1 设置用于不分流手动注入和选定离子监测 *m/z* 28 的数据采集。

2 按 GC 键盘上的**预运行**。

3 将 1 μL 空气注入 GC 进样口，然后按**开始运行**。

4 等到出现 *m/z* 28 的峰洗提。注意保留时间。

5 计算平均线性速度。

$$\text{平均线性速度}\ (cm/s) = \frac{100\ L}{t}$$

其中：

L = 以米为单位的色谱柱长度

t = 以秒为单位的保留时间

确保将所有色谱柱缺失考虑在内。如果 25 米色谱柱中缺少了 1 米，会产生 4% 的误差。

6 使用此速度验证 MSD 化学工作站流速的计算 （第 72 页）。

如果数值不同，请单击**更改**，校正色谱柱尺寸。

7 计算体积流率。

$$\text{体积流率}\ (mL/min) = \frac{0.785\ D^2\ L}{t}$$

其中：

D = 以毫米为单位的色谱柱内径

L = 以米为单位的色谱柱长度

t = 以分钟为单位的保留时间

确认色谱柱流速

如果色谱柱尺寸是已知的，则可通过色谱柱头压计算体积流速。

过程

1 在“仪器控制”视图中，选择**仪器>GC 编辑参数。**

2 单击**色谱柱**图标（图 17 显示一个示例）。

3 选择相应的色谱柱。

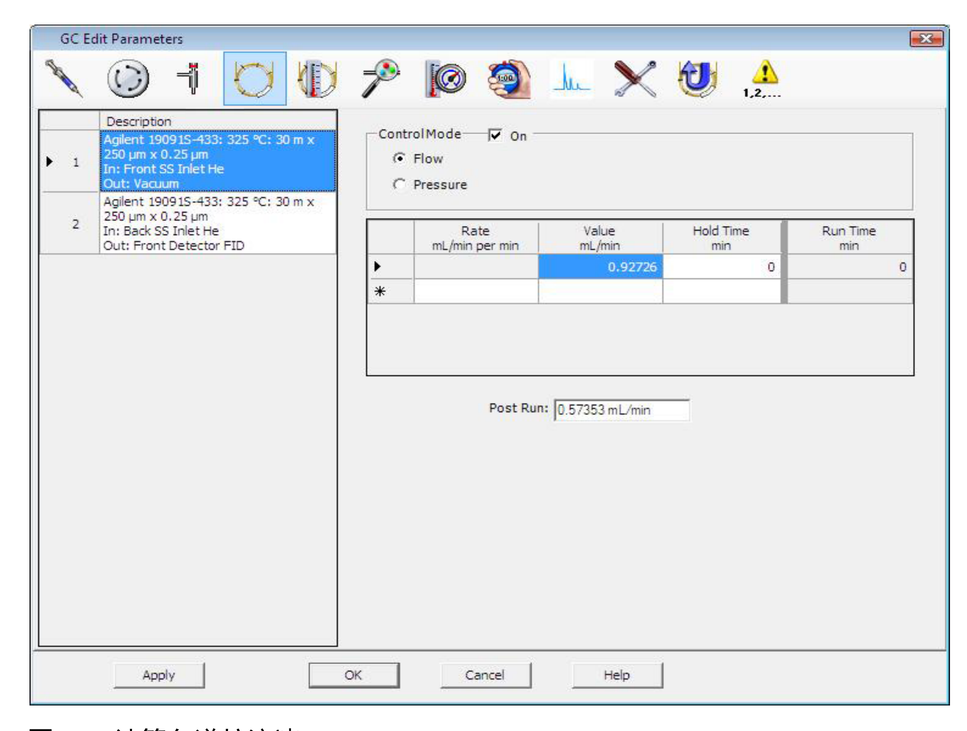


图 17　计算色谱柱流速

调谐 MSD

还可使用本地控制面板运行当前在 PC 内存中调用的自动调谐。请参见 “ 从本地控制面板 （LCP）中操作 MSD”。

过程

1 在“仪器控制”视图中，检查是否调用了正确的调谐文件。对于大多数应用程序， ATUNE.U （**自动调谐**）提供最佳的结果。由于 STUNE.U （**标准调谐**）会降低灵敏度，因此不推荐使用。

   考虑增益自动调谐 (GAIN.U + HiSense.U)。这将调谐目标增益，而不是目标丰度。它不仅对运行到运行丰度提供极佳再现性，而且在不同仪器之间也提供极佳再现性。

2 请将系统设置为相同的条件（GC 柱箱温度和色谱柱流速，以及 MSD 质量分析器温度）， 以用于采集数据。

3 选择**调谐 MSD** 完成调谐，或选**快速调谐**用于调整峰宽、质量分配和丰度，而不会更改离子比率。如果已将系统配置为 CI，则可以从此框中访问 CI 调谐面板。调谐会立即启动。

4 等待调谐完成和生成报告。

   保存调谐报告。要查看调谐结果历史记录，请选择**检测 > 查看调谐 ...**。

要手动调谐 MSD 或执行特殊的自动调谐，请转到“调谐和真空控制”视图。

从此“ 调谐” 菜单中，除了“ 仪器控制” 中可用的调谐外，还可为特定的谱图结果选择特殊的自动调谐：**DFTPP 调谐**、 **BFB 调谐**。

有关调谐的其他信息，请参见 MSD 化学工作站软件附带的手册或联机帮助。

验证系统性能

所需材料

- 1 pg/µL (0.001 ppm) OFN 样品 (5188-5348)

验证调谐性能

1 确认已对系统抽气至少 60 分钟。
2 将 GC 柱箱的温度设置为 150 度，并将色谱柱的流速设置为 1.0 mL/min。
3 在“仪器控制”视图中，从“检测”菜单中选择**检测调谐**。软件将执行自动调谐并打印报告。
4 在完成自动调谐后，请保存方法，然后从“检测”菜单中选择**评估调谐**。

软件将评估最后一次自动调谐并打印“系统验证－调谐”报告。

验证灵敏度性能

1 设置注射 1 µL OFN，可以利用 ALS，也可以手动操作。
2 在“仪器控制”视图中，从“检测”菜单中选择**检测灵敏度**。
3 单击“仪器|编辑”窗口中适当的图标，编辑进样类型的方法。
4 单击**确定**运行该方法。

在方法运行完成后，会打印出评估报告。

确认 rms 信噪比是否符合已发布的规范。请浏览 Agilent 网站 www.agilent.com/chem 获得详细信息。

高质量测试 （5975 系列 MSD）

设置条件

1 得到一个 PFHT （5188-5357）的样本。
2 调用调谐文件 ATUNE.U，然后自动调谐 MSD。
3 在 x\5975\PFHT.M （此处 x 是正在使用的仪器号）下处理 PFHT.M 方法。
4 更新并保存方法。

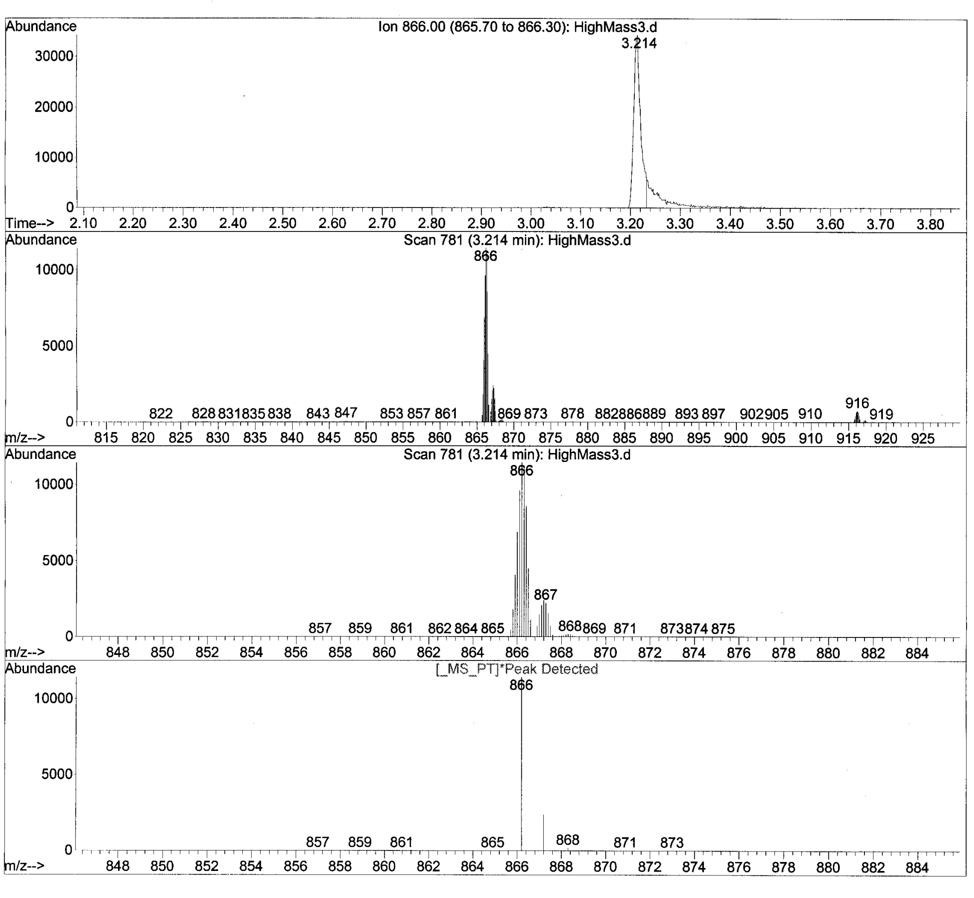
高质量检测

1 在样品瓶中调用样品并置于 2 号位置。
2 在**检测**菜单中选择**高质量检查**。
3 按照屏幕上的提示操作。
4 5 分钟之内运行已经完成并返回结果。

结果

*PFHT HIGH MASS REPORT

```
Data File : C:\msdchem\1\5975\HighMass3.d            Vial: 2
Acq On    : 28 Apr 2005  15:07                   Operator:
Sample    : *HIGH MASS TEST                      Inst     : Instrument #1
Misc      : _[]                                  Multiplr: 1.00
Barcode   : *EXPECTED=*  <NONE>  ACTUAL=*  <NONE>  Sample Amount:0.00
MS Integration Params: NA
```



*	MASS	ACTUAL	ISOTOPE	ABUND	ISOTOPE	RATIO	RELATIVE	WIDTH
	866.00	866.20	867.20	11439	2402	21.00	100.00	0.512
	867.00	867.20	868.30	2402	171	7.12	21.00	0.512
	916.00	916.20	917.20	742	155	20.89	6.49	0.553

图 18 PFHT 高质量报告

结果指的是为获得高质量推荐进行的 AMU 调整的偏移量。如果您的结果低于 5 个目标量单位，您就无需做出调整。

调整

1 检查 ATUNE.U 是否已调用。
2 通过仪器控制在“仪器”菜单中选择**编辑调谐参数**。
3 单击**更多参数**，然后选择**动态提高参数 ...**
   a 从下拉框中选择 AMU 偏移量。
   b 如果右侧的值呈现灰色不可用，请选择**开启该透镜的动态提高功能**。
   c 输入推荐的偏移量并单击**确定**
4 单击“编辑参数”框中的**确定**。“保存 MS 调谐文件”对话框随即出现。

   您可以将现有的 ATUNE.U 用包含高质量调整的新文件覆盖或用新的名字（比如， ATUNEHIGH.U）将文件另存。

注意 不论何时，只要执行 ATUNE.U 文件，所输入的 AMU 偏移量的值就将被覆盖。这也就是为什么应该给调谐起个新名字。

5 调用 PFHT.M 和保存的调谐文件，然后保存方法。
6 重新运行测试混合气 （重复高质量检测）。如果调整量在 5 个单位以内，则无需进行调整。

拆下 MSD 外壳

所需材料

- 螺丝刀， Torx T-15 (8710-1622)

如果需要拆下 MSD 的某个外壳，请执行以下过程 （图 19）：

取下质量分析器顶部外壳



取下 5 个螺丝，并抬起此外壳。

取下分析器窗口外壳



1 按下窗口顶部的圆形区域。
2 将窗口向前抬起，使其脱离 MSD。

警告　**切勿取下任何其他外壳。其他外壳下存在危险电压。**

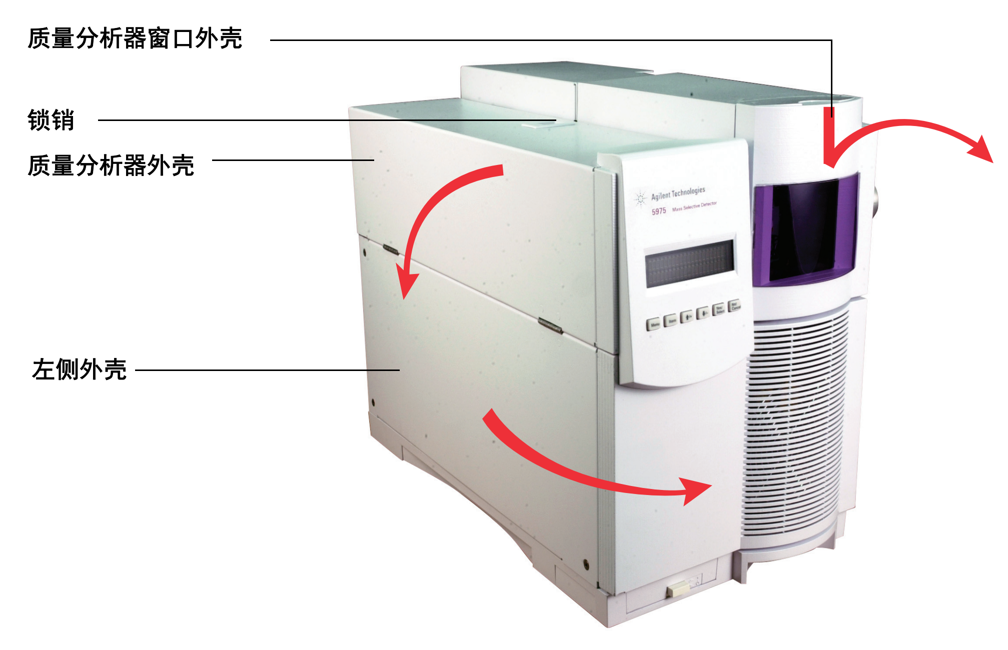


图 19 拆下外壳

小心	请勿用力过度，否则用于将外壳固定在框架上的塑料突起会折断。

放空 MSD

过程

1 从软件的“真空”菜单中选择**放空**。按照提供的说明进行操作。

2 将 GC/MSD 接口加热器和 GC 柱箱温度设置为环境温度 （室温）。

警告

如果使用氢气作为载气，则关闭 MSD 电源之前必须停止载气流。如果关闭前级泵，则氢气将积聚在 MSD 中，因而有可能发生爆炸。在使用氢气载气对 MSD 进行操作之前，请阅读“氢气安全”。

小心

确保在关闭载气流时 GC 柱箱和 GC/MSD 接口已冷却。

3 出现提示时，关闭 MSD 电源开关。

4 拔下 MSD 电源线。

警告

放空 MSD 时，切勿将化学工作站置于“仪器控制”视图中。否则会打开接口加热器。

5 拆下质量分析器窗口外壳（第 78 页）

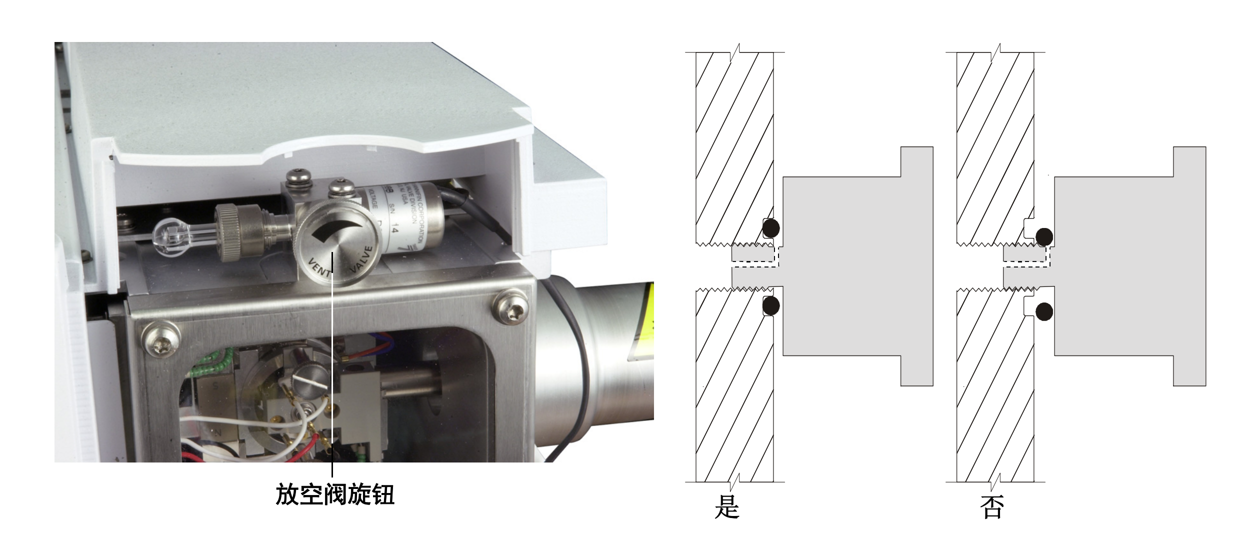


图 20 放空 MSD。



6 逆时针旋转放空阀旋钮（图 20）*仅* 3/4 圈，或直到听到空气流入质量分析器腔体时发出的嘶嘶声。

切勿 过度旋转旋钮，否则 O 形环会从凹槽中掉出。确保在抽气前重新拧紧旋钮。

警告 **在接触质量分析器前请将其冷却至接近室温。**

小心 在处理任何将置入质量分析器腔体中的部件时，请始终戴上干净的手套。

警告 **放空 MSD 时，切勿将化学工作站置于“仪器控制”视图中。否则会打开接口加热器。**

打开质量分析器腔体

所需材料

- 干净的无棉绒手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)
- 抗静电腕带
  - 小号 (9300-0969)
  - 中号 (9300-1257)
  - 大号 (9300-0970)

小心 释放到质量分析器组件的静电会传导到侧板，可能会损坏灵敏组件。打开质量分析器腔体之前，请佩戴接地的抗静电腕带并采取其他抗静电预防措施 （请参见第 127 页）。

过程



1 放空 MSD （第 80 页）。
2 从侧板上断开侧板控制缆线和电源线。
3 如果侧板指旋螺钉已拧紧，请松开它们 （图 21）。

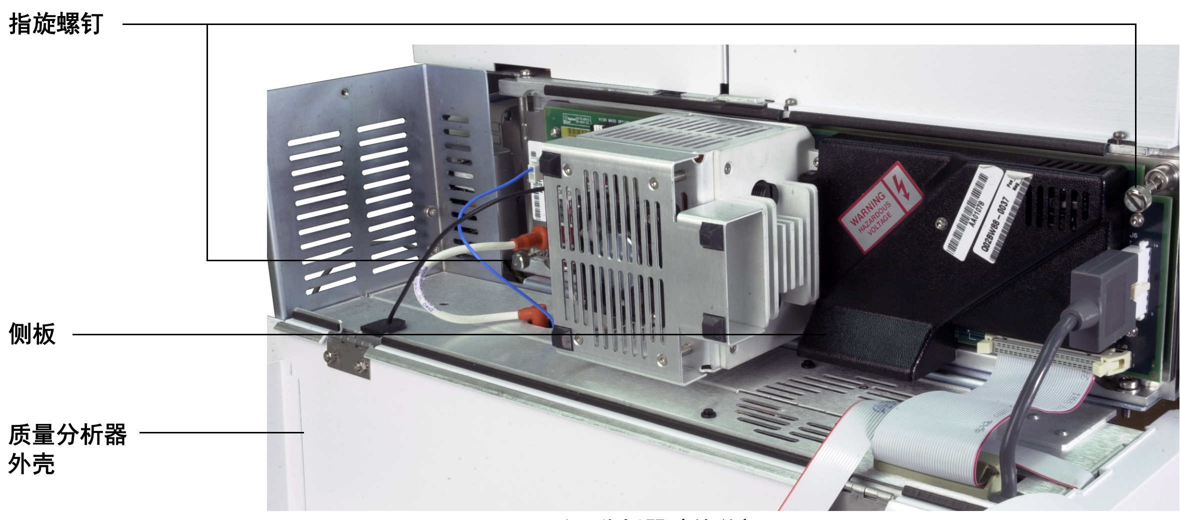
正常使用期间，后侧板指旋螺钉应当松开。只有在运输过程中才会拧紧该螺钉。而前侧板指旋螺钉只有在 CI 操作或将氢气或其他易燃或有毒物质用作载气时才应拧紧。

小心 在下一步中，如果感觉到有阻力，请**停止操作**。请勿尝试强行打开侧板。确认 MSD 已放空。确认前后侧板螺钉都已完全松开。

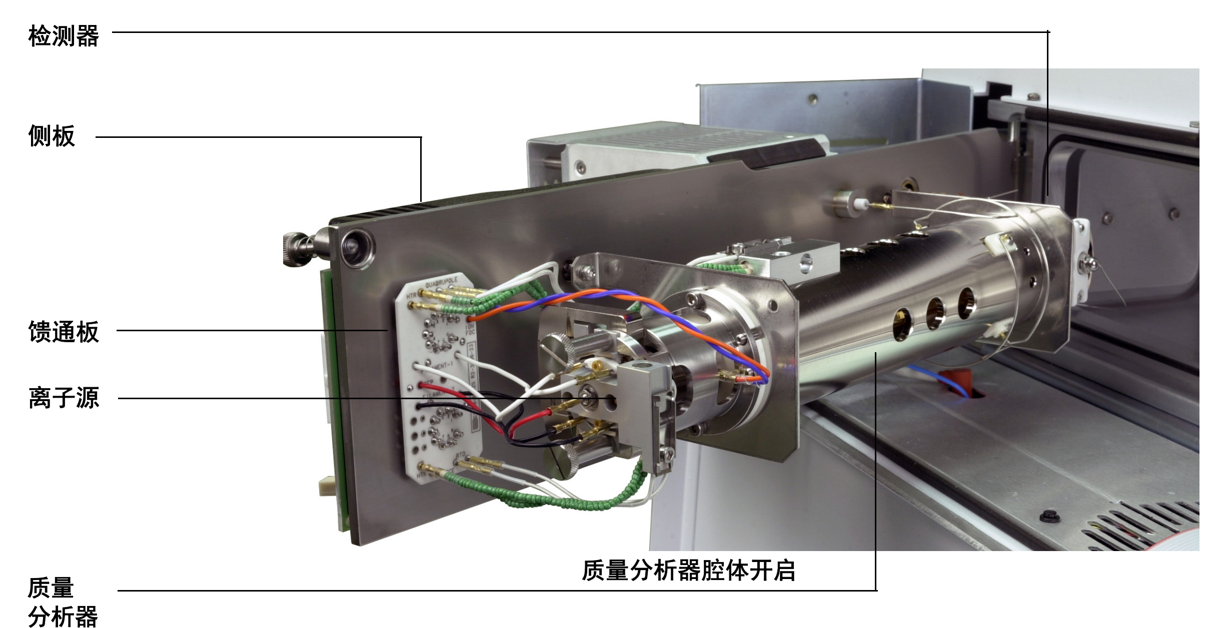
4 *轻轻地*将侧板旋转下来。

警告 **质量分析器、 GC/MSD 接口和质量分析器腔体中的其他部件都运行于非常高的温度下。在确定已冷却之前切勿接触任何部件。**

小心 在质量分析器腔体中操作时，请始终戴上干净的手套，以防止造成污染。



质量分析器腔体关闭



质量分析器腔体开启

图 21 质量分析器腔体

关闭质量分析器腔体

所需材料

- 干净的无棉绒手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)

过程

1 确保所有的质量分析器内部电气接头都已正确绑定。对于 EI 和 CI 源，接线是相同的。

接线在表 14 中作了介绍，并且图 22 和图 23 中也有说明。表中的术语“板”是指位于离子源旁边的穿通板。

表 14　质量分析器接线

接线说明	绑定至	连接至
绿色珠串状 (2)	四极杆加热器	板，左上 (HTR)
白色编织外层 (2)	四极杆传感器	板，顶部 (RTD)
白色 (2)	板，中间 (FILAMENT-1)	灯丝 1 （顶部）
红色 (1)	板，左中 (REP)	推斥极
黑色 (2)	板，中间 (FILAMENT-2)	灯丝 2 （底部）
橙色 (1)	板，右上 (ION FOC)	离子聚焦透镜
蓝色 (1)	板，右上 (ENT LENS)	入口透镜
绿色珠串状 (2)	离子源加热器	板，左下 (HTR)
白色 (2)	离子源传感器	板，底部 (RTD)

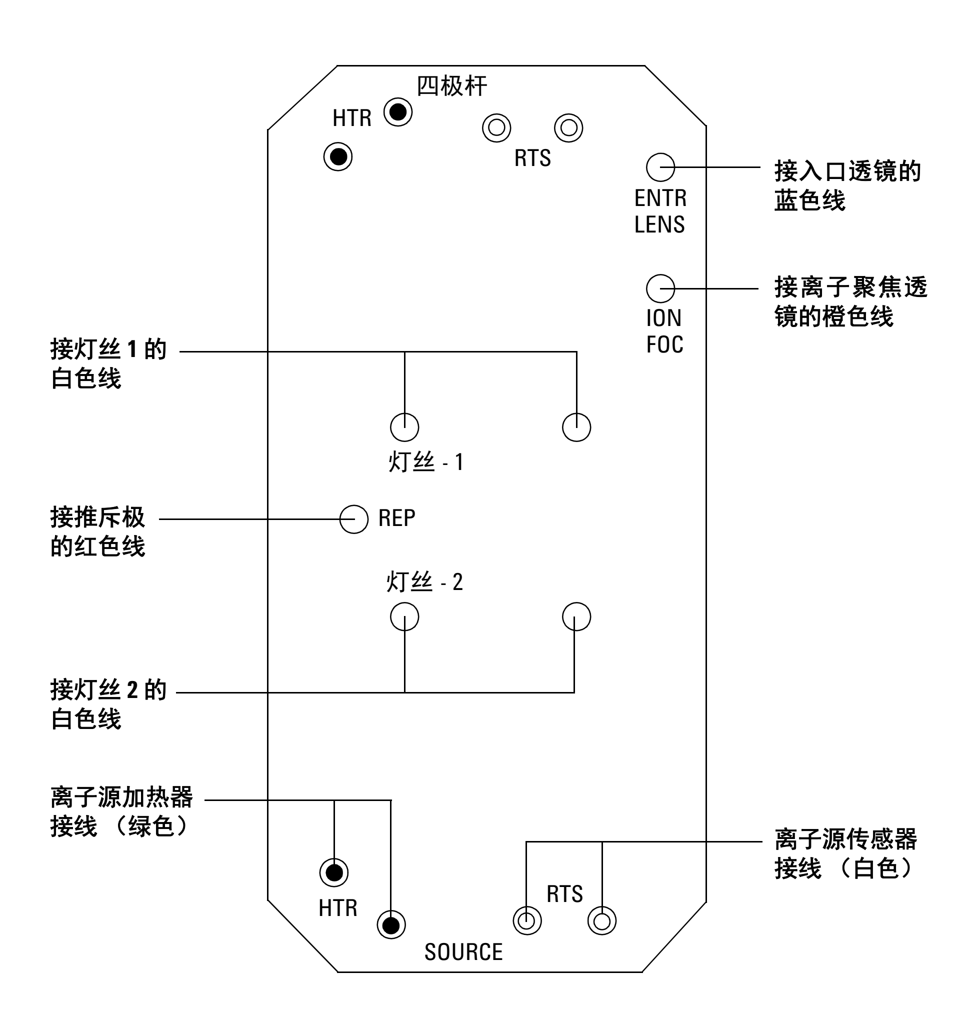

四极杆
HTR
RTS
ENTR LENS
接入口透镜的蓝色线
ION FOC
接离子聚焦透镜的橙色线
接灯丝 1 的白色线
灯丝 - 1
接推斥极的红色线
REP
灯丝 - 2
接灯丝 2 的白色线
离子源加热器接线 （绿色）
离子源传感器接线 （白色）
RTS
HTR
SOURCE

图 22 馈通板线

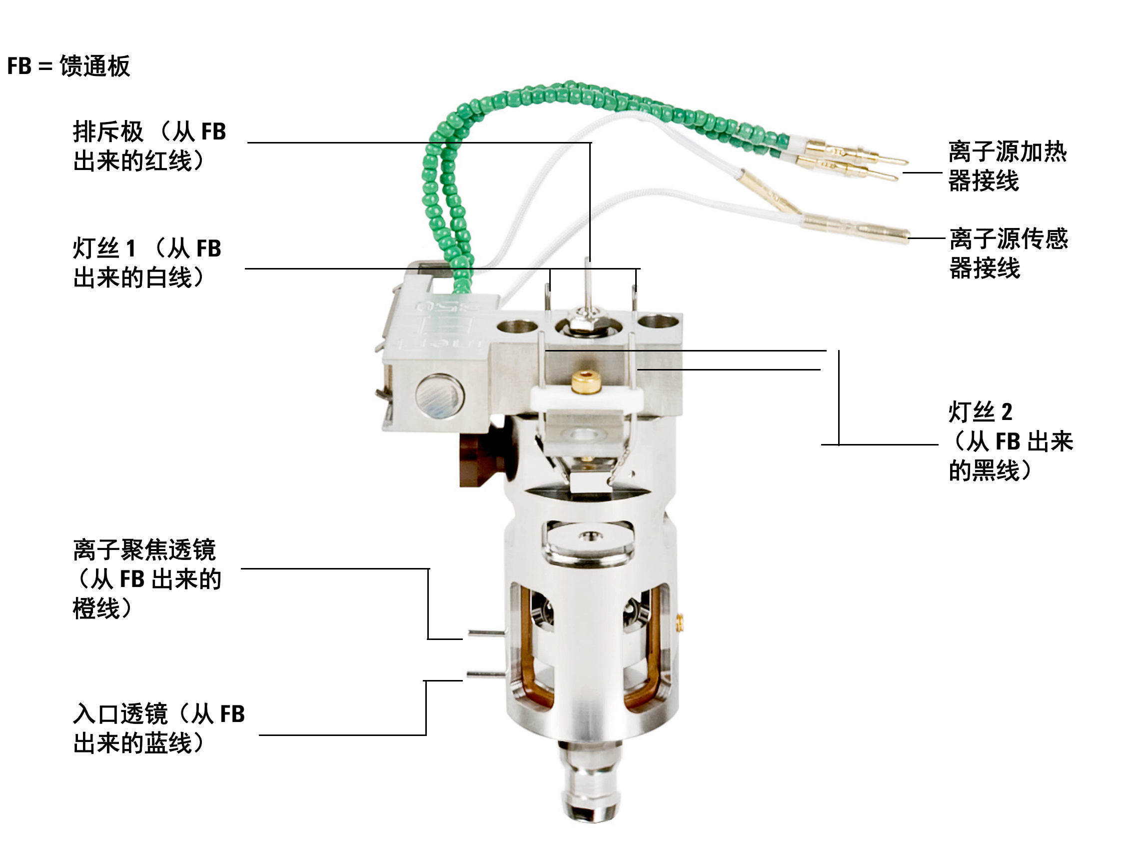


图 23 离子源接线

2 检查侧板 O 形环。

确保 O 形环上涂有*非常*薄的 Apiezon L 高真空润滑脂层。如果 O 形环非常干燥，则可能无法良好密封。如果 O 形环看起来很发亮，则表明润滑脂涂抹过多。（关于润滑说明，请参考 《5975 系列 MSD 故障排除和维护手册》。）

3 合上侧板。
4 将侧板控制缆线和电源线重新连接到侧板。
5 确保已关闭放空阀。
6 对 MSD 进行抽气 （第 88 页）。
7 如果在 CI 模式下操作或将氢气或其他易燃或有毒物质用作载气，请*轻轻地* 手动拧紧前侧板指旋螺钉。

警告

进行 CI 操作或将氢气或其他危险气体用作 GC 载气时，必须拧紧前侧板指旋螺钉。万一发生爆炸，这样可防止侧板打开。

小心

请勿过度拧紧指旋螺钉，否则会引起漏气或防碍抽气。切勿使用螺丝刀拧紧指旋螺钉。

8 MSD 抽气完成后，合上质量分析器外壳。

对 MSD 进行抽气

还可使用本地控制面板执行此任务。请参见 " 从本地控制面板 （LCP）中操作 MSD"。

警告 **在启动 MSD 并对其进行抽气之前，请确保 MSD 满足本章 （****第 56 页****）前言中列出的所有条件。否则会导致人身伤害。**

警告 **如果使用氢气作为载气，则在 MSD 抽气前请勿打开载气流。如果关闭真空泵，则氢气将积聚在 MSD 中，因而有可能发生爆炸。在使用氢气载气对 MSD 进行操作之前，请阅读 "氢气安全" 。**

过程



1 关闭放空阀。

2 插上 MSD 电源线。

3 从视图菜单中选择**调谐和真空控制**。

从 "真空" 菜单中选择**抽气**。

4 出现提示时，打开 MSD。

5 轻按侧板，确保密封良好。按侧板上的金属盒。

前级泵会产生汩汩声。此声音会在一分钟内停止。如果此声音继续，表明系统中存在***严重的*** 漏气现象，问题可能出现在侧板密封垫、接口色谱柱螺帽或放空阀处。

6 与 PC 建立通信后，单击**确定**。

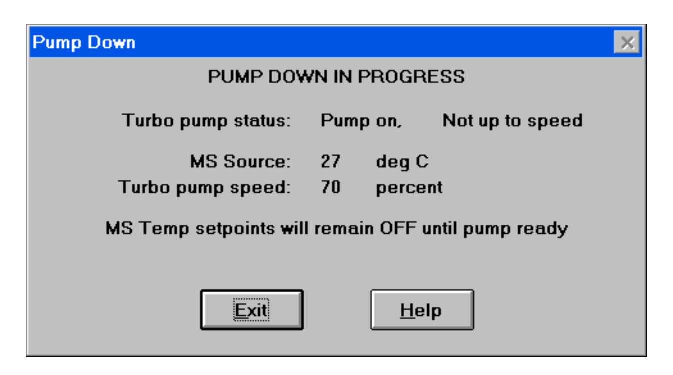


图 24　抽气

小心

10 到 15 分钟之内，扩散泵就会发热，或者分子涡轮泵转速将达到正常转速的 80% （图 24） 。泵转速最终应达到正常转速的 95%。如果未满足这些条件，MSD 电子部件会关闭前级泵。为了从此状况中恢复，必须关闭 MSD 然后再打开。如果 MSD 抽气不正确，请参见手册或联机帮助，了解有关对漏气或其他真空问题进行故障排除的信息。

7 出现提示时，打开 GC/MSD 接口加热器和 GC 柱箱。完成后单击**确定**。

软件会打开离子源和质量过滤器 （四极杆）加热器。温度设定值存储在当前的自动调谐 (*.u) 文件中。

小心

切勿在载气流启动前打开任何 GC 加热区。在未通载气的情况下加热色谱柱会对其造成损坏。

8 在消息**可以运行**出现后，等待 2 小时，以便 MSD 达到热平衡。在 MSD 达到热平衡前采集的数据可能无法再生。

移动或存放 MSD

所需材料

- 无孔垫圈 (5181-3308)
- 接口色谱柱螺帽 (05988-20066)
- 1/4 英寸 × 5/16 英寸呆扳手 (8710-0510)

过程

1 放空 MSD （第 80 页）。
2 拆下色谱柱，安装无孔垫圈和接口螺帽。
3 拧紧放空阀。
4 从 GC 上取走 MSD （请参见 《5975 系列 MSD 故障排除和维护手册》）。
5 从 GC 上拔下 GC/MSD 接口加热器缆线。
6 安装接口螺帽与无孔垫圈。
7 打开质量分析器外壳 （第 78 页）。
8 手动拧紧侧板指旋螺钉 （图 25）。

小心 切勿将侧板指旋螺钉拧得太紧。过度拧紧会剥落质量分析器腔体中的螺纹。还会使侧板扭曲而导致漏气。

9 插上 MSD 电源线。
10 打开 MSD，产生低真空。确保分子涡轮泵转速大于正常速度的 50% 或者前级压力在 ~1 Torr 范围内。
11 关闭 MSD。
12 关闭质量分析器外壳。
13 断开 LAN、遥控和电源缆线。

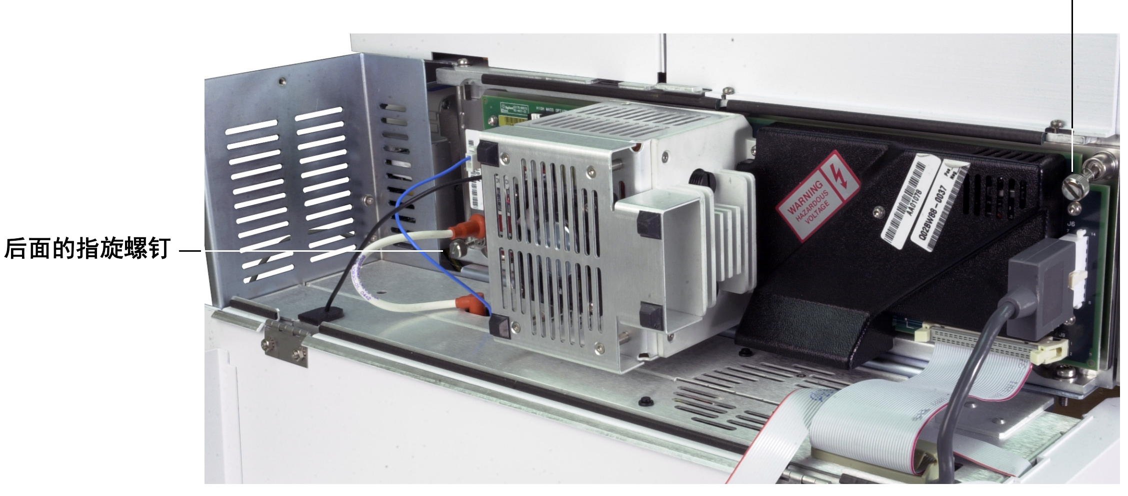


图 25 侧板指旋螺钉

现在即可存放或移动 MSD。前级泵不能断开，它必须与 MSD 一起移动。确保 MSD 保持竖直向上，不能向侧面倾斜或上下颠倒。

小心 MSD 必须始终保持竖直向上。如果需要将 MSD 运输到其他地方，请联系您的 Agilent Technologies 服务代表，获取有关包装和运输的建议。

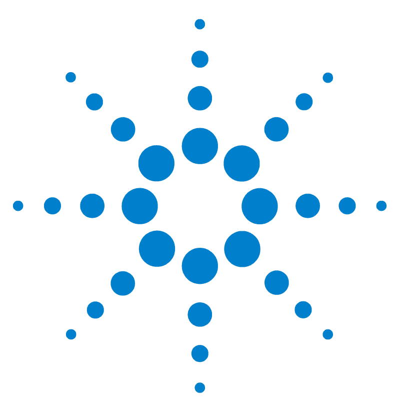
从 GC 中设置接口温度

如果需要，可直接在 GC 上设置接口温度。对于 Agilent 7890A 和 6890，请设置第 2 辅路温度。对于 6850，请使用可选设备掌上控制器设置热辅路的温度。有关详细信息，请参考 GC 用户手册。

小心 绝对不要超过色谱柱的最高温度。

小心 确保已打开载气，并且在加热 GC/MSD 接口或 GC 柱箱前已吹扫了色谱柱中的空气。

如果希望新设定值成为当前方法的一部分，请单击“方法”菜单下的**保存**。否则，第一次调用方法时，该方法中的所有设定值将会覆盖通过 GC 键盘设置的设定值。



4
在化学电离 (CI) 模式下操作

一般原则 94
CI GC/MSD 接口 95
操作 CI MSD 97
从 EI 源切换到 CI 源 98
对 CI MSD 进行抽气 99
为 CI 操作设置软件 100
操作反应气流量控制模块 102
设置甲烷反应气流量 105
使用其他反应气 107
从 CI 源切换至 EI 源 111
CI 自动调谐 112
执行 PCI 自动调谐 （仅适用于甲烷） 114
执行 NCI 自动调谐 （仅适用于甲烷反应气） 116
验证 PCI 性能 118
验证 NCI 性能 119
监测高真空压力 120

本章提供了在化学电离 (CI) 模式下操作 5975 系列 CI MSD 的信息和说明。上一章中的大多数信息与此模式下的操作也是相关的。

本章中大部分内容都与甲烷化学电离有关，但是有一部分介绍的是其他反应气的使用。

软件中包含了用于设置反应气流和执行 CI 自动调谐的说明。自动调谐提供用于使用甲烷反应气的正极 CI (PCI) 和使用任何反应气的负极 CI (NCI)。

一般原则

- 始终使用最高纯度的甲烷 （如果合适，也可使用其他反应气。）甲烷的纯度必须至少为 99.9995%。
- 始终确认 MSD 在切换到 CI 模式之前在 EI 模式下运行良好。请参见“验证系统性能”。
- 确保已安装 CI 离子源和 GC/MSD 接口端密封垫。
- 确保反应气的管道连接无漏气现象。这是在 PCI 模式下甲烷预调谐后通过检查 m/z 32 确定的。

CI GC/MSD 接口

CI GC/MSD 接口（图 26）是插入到 MSD 中用于毛细管色谱柱的加热管道。它通过螺栓固定于质量分析器腔体的右侧，带有 O 形环密封垫，并具有保护壳（应将该壳保留在原位）。

接口的一端穿过 GC 一侧并伸入到柱箱中。该端上有螺纹，可用螺帽和密封垫圈与色谱柱相连。接口的另一端插入到离子源。毛细管色谱柱的最后 1 到 2 毫米延伸超出导管的末端并进入电离室。

反应气通过管道连接到接口。接口组件的尖端延伸入电离室中。弹簧式密封垫可防止反应气从尖端周围漏出。反应气会进入接口主体并与离子源中的载气和样品混合。

GC/MSD 接口由筒形电子加热器加热。一般来说，加热器由 6890 系列 GC 上的第 2 热辅路加热区提供能量并进行控制。对于 6850 系列 GC，加热器连接到辅助加热区。可通过 MSD 化学工作站或气相色谱仪设置接口温度。接口中的传感器（热电偶）可监测温度。

此接口还用于 CI MSD 中的 EI 操作。

接口应运行于 250 °C 至 350 °C 范围内。基于此限制，接口温度应稍微高于 GC 柱箱的最高温度，但是***绝对不能*** 高于最高色谱柱温度。

另请参见

“将毛细管色谱柱安装在 GC/MSD 接口中”。

小心

无论是 GC/MSD 接口中的、GC 柱箱中的或进样口中的温度，都绝对不得超过色谱柱最高温度。

警告 GC/MSD 接口运行于高温下。如果当 GC/MSD 很热时触摸它，会被灼伤。

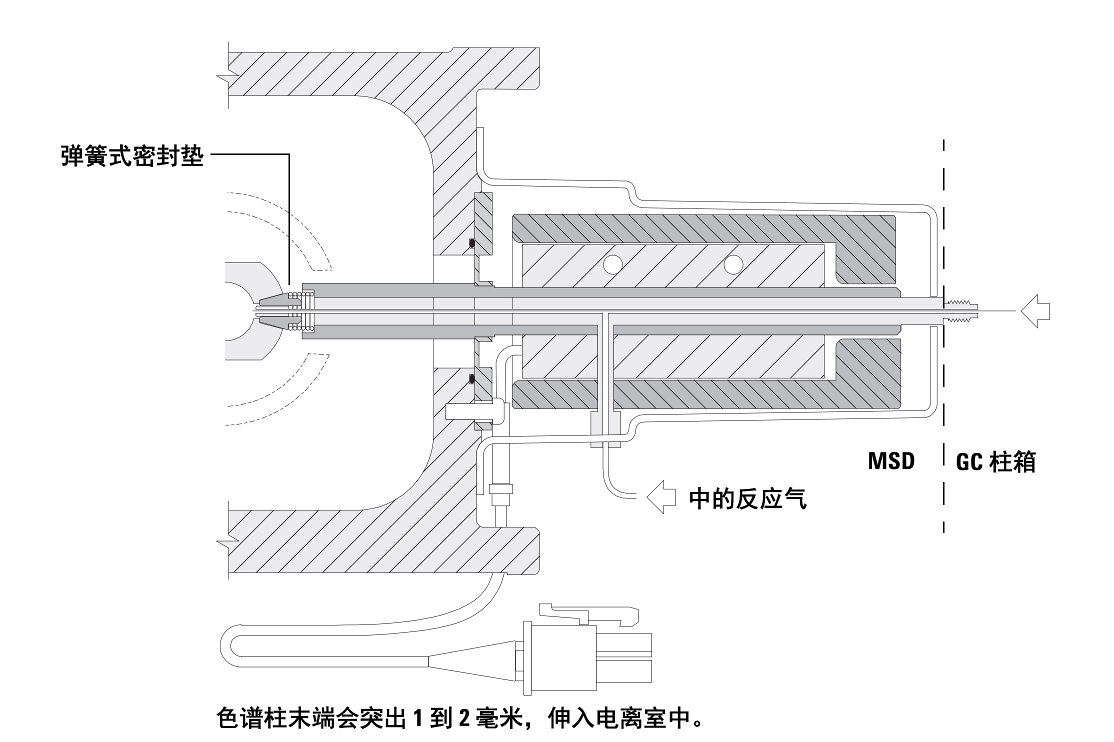


图 26 CI GC/MSD 接口

操作 CI MSD

在 CI 模式下操作 MSD 比在 EI 模式下操作稍微复杂一些。调谐后，需要针对特定的分析物对气流、源温度（表 15）和电子能量进行优化。

表 15 CI 操作的温度

	离子源	四极杆	GC/MSD 接口
PCI	250 °C	150 °C	280 °C
NCI	150 °C	150 °C	280 °C

以 PCI 模式启动系统

在以 PCI 模式启动系统之后，可执行以下操作：

- 即使您要使用其他反应气，也要首先用甲烷对 MSD 进行设置。
- 通过查看甲烷流量调节面板中的 *m/z* 28 至 27 的比率，检查接口端密封垫。
- 通过监测 *m/z* 19（质子化水）和 32 来判断是否存在明显的漏气现象。
- 确认 MS 正在产生“真实”离子，并且无背景噪音。

对于处于 NCI 模式中的系统，几乎无法执行任何诊断。在 NCI 中没有要监测的反应气离子。因此很难诊断漏气现象，也很难判断接口和离子源之前是否密封良好。

从 EI 源切换到 CI 源

小心 在切换到 CI 操作之前应始终验证 EI 模式下的 MSD 性能。

即使要运行 NCI，也应始终首先在 PCI 中设置 CI MSD。

过程

1 放空 MSD。请参见第 80 页。

2 打开质量分析器。

3 拆下 EI 离子源。请参见第 129 页。

小心 释放到质量分析器组件的静电会传导到侧板，可能会损坏灵敏组件。佩戴接地的抗静电腕带。请参见“工具、备用部件和耗材”。打开质量分析器腔体***之前***应采取抗静电预防措施。

4 安装 CI 离子源。请参见第 136 页。

5 安装接口端密封垫。请参见第 137 页。

6 关闭质量分析器。

7 对 MSD 抽气。请参见第 99 页。

对 CI MSD 进行抽气

还可使用本地控制面板执行此任务。请参见 “从本地控制面板（LCP）中操作 MSD”。

过程

1 按照 EI MSD 的说明进行操作。请参见 “对 MSD 进行抽气”。

   软件提示打开接口加热器和 GC 柱箱后，请执行以下步骤。

2 如果有真空计，请检查真空计，确认压力正在下降。

3 按**关闭阀**关闭气体供应阀和关闭阀。

4 确认已调用 **PCICH4.U** 并接受温度设定值。

   在切换到 NCI 之前要始终验证 PCI 模式下的系统性能。

5 将 GC/MSD 接口温度设置为 280 °C。

6 将**气体 A** 设置为 20%。

7 使系统至少烘干和吹扫 2 小时。如果要运行 NCI，且要获得最佳灵敏度，请通宵烘干 MSD。

为 CI 操作设置软件

过程

1 切换到“调谐和真空控制”视图。

2 从“文件”菜单中选择**调用调谐值**。

3 选择调谐文件 **PCICH4.U**。

4 如果从未运行此调谐文件的 CI 自动调谐，则软件会通过一系列对话框进行提示。*接受缺省值，除非有充足的理由进行更改。*

   调谐值对 MSD 性能有极大影响。初次设置 CI 时请始终使用缺省值，然后针对特定的应用进行调节。有关“调谐控制限值”框的缺省值，请参见表 16。

注意

只有自动调谐会使用这些限制。*不能*将它们与“编辑 MS 参数”或调谐报告中显示的参数混淆。

表 16 只有 CI 自动调谐才使用缺省的调谐控制限制

反应气	甲烷		异丁烷		氨气	
离子极性	正极	负极	正极	负极	正极	负极
丰度目标	$1x10^6$	$1x10^6$	N/A	$1x10^6$	N/A	$1x10^6$
峰宽目标	0.6	0.6	N/A	0.6	N/A	0.6
最大排斥极	4	4	N/A	4	N/A	4
最大放射电流， µA	240	50	N/A	50	N/A	50
最大电子能量， eV	240	240	N/A	240	N/A	240

表 16 的注释：

- **N/A** 不适用。使用除甲烷以外的任何反应气都不会在 PCI 中形成 PFDTD 离子，因此在这些配置中 CI 自动调谐不适用。
- **离子极性** 任何时候，都要先在 PCI 中使用甲烷进行设置，然后再切换到所需的离子极性和反应气。
- **丰度目标** 调节为较高或较低以获得所需的信号丰度。较高的信号丰度还会带来较高的噪音丰度。通过设置方法中的 EMV 可调节数据采集的丰度目标。
- **峰宽目标** 较高的峰宽值可产生较高的灵敏度，而较低的峰宽值可产生较好解析度。
- **最大放射电流** NCI 的最大优化放射电流对于不同的化合物有很大的不同，必须根据经验进行选择。例如，杀虫剂的优化放射电流大约为 200 µA。

操作反应气流量控制模块

反应气流量是在软件中进行控制的 （图 27）。

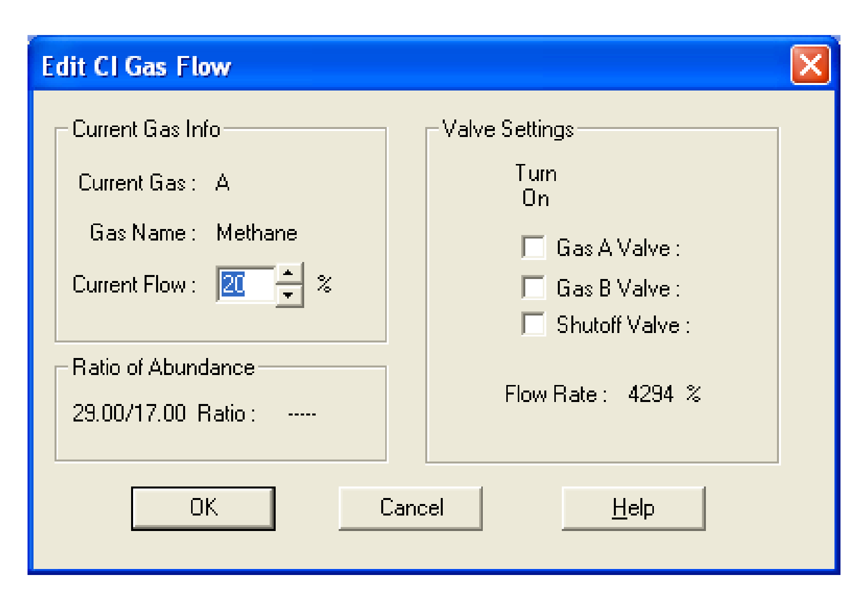


图 27 CI 流量控制

“阀设置”具有以下作用：

气体 A （或 B）阀 如果存在气流，系统会关闭气流。系统将对气体管道排放 6 分钟，然后打开选定的气体 （A 或 B）。这是为了减少管道中气体的相互混合。

关闭阀 选定 “ 关闭阀 ” 后，系统会关闭当前气流，同时使关闭阀 （图 28）处于打开状态。这是为了清除管道中的任何残留气体。一般的排放时间为 6 分钟，然后系统会关闭关闭阀。

流量控制硬件可记住每种气体的流量设置。无论选择哪种气体，控制板都会自动设置该气体上次使用的相同流量。

流量控制模块

CI 反应气流量控制模块（图 28 和表 17）控制反应气进入 CI GC/MSD 接口的流量。流量控制模块包括质量流量控制器 (MFC)、气体选择阀、 CI 校准阀、关闭阀、控制电子设备和管道。

后面板提供了用于甲烷 (**CH4**) 和一种**其他**反应气的 Swagelok 进样口接头。该软件将它们分别称为**气体 A** 和**气体 B**。如果未使用其他反应气，请盖上**其他**接头，防止空气意外进入质量分析器。提供压力为 25 至 30 psi（170 至 205 kPa）的反应气。

关闭阀可防止放空 MSD 时接触的空气或 CI 操作期间的 PFTBA 对流量控制模块造成污染。 MSD 参数显示窗口将**开**显示为 **1**，将**关**显示为 **0**（请参见表 17）。

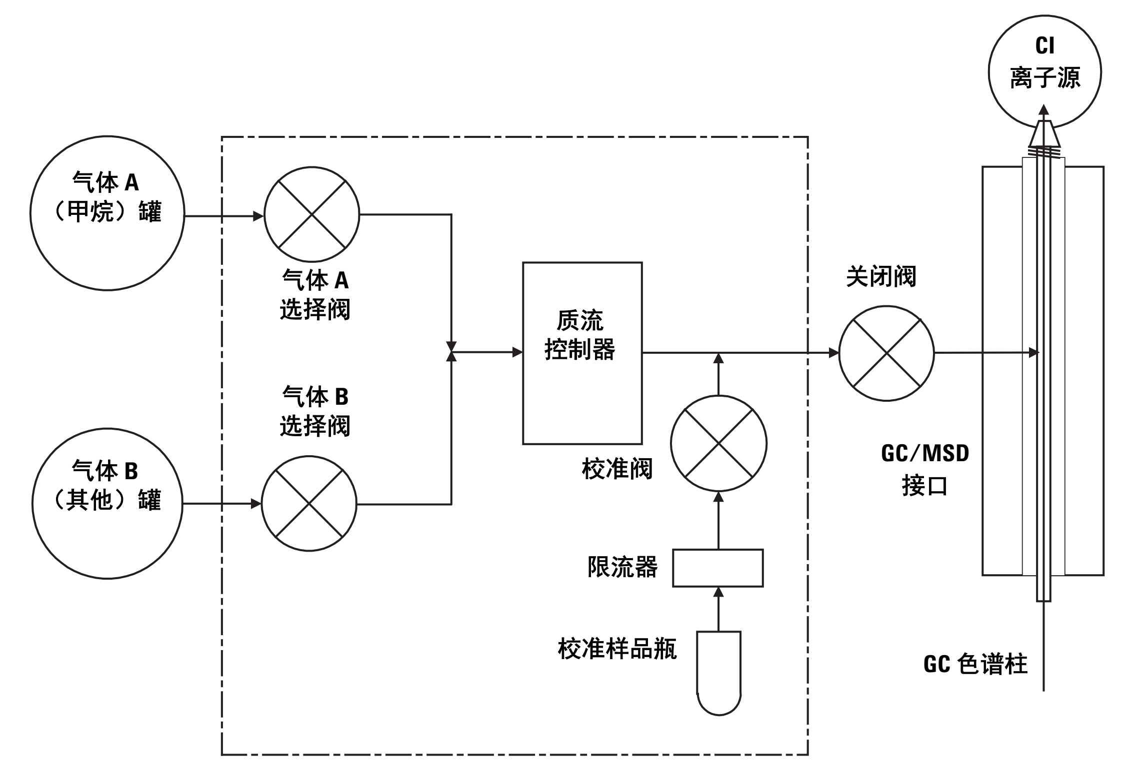


图 28 反应气流量控制模块示意图

表 17 流量控制模块状态表

结果	气体 A 流量	气体 B 流量	用气体 A 吹扫	用气体 B 吹扫	抽空流量控制模块	待机、已放空或 EI 模式
气体 A	打开	关闭	打开	关闭	关闭	关闭
气体 B	关闭	打开	关闭	打开	关闭	关闭
MFC	开 → 设置值	开 → 设置值	开 → 100%	开 → 100%	开 → 100%	关 → 0%
关闭阀	打开	打开	打开	打开	打开	关闭

打开和**关闭**状态在参数显示窗口中分别显示为 **1** 和 **0**。

设置甲烷反应气流量

反应气流量必须在调谐 CI 系统之前进行调节，以获得最大的稳定性。在正极化学电离 (PCI) 模式下使用甲烷进行*初始*设置。对于 NCI 没有适用的流量调节过程，因为该模式下不会形成负极反应气离子。

调节甲烷反应气流量需要三步：设置流量控制，预调谐反应气离子，以及调节流量进而获得稳定的反应气离子比率 （对于甲烷，比率为 *m/z* 28/27）。

在流量调节过程中数据系统会进行提示。

小心 **系统从 EI 模式切换到 CI 模式后，或由于任何其他原因放空后，MSD 在调谐前必须至少烘干 2 小时。**

过程

1 选择**气体 A**。按照“调谐向导”中的说明和提示进行操作。

2 对于 PCI/NCI MSD，将流量设置为 20%。

3 检查真空计控制器，确认压力正确。请参见第 120 页。

4 从“设置”菜单中选择**甲烷预调谐**。

   甲烷预调谐对仪器进行调谐，从而对甲烷反应气离子比率 *m/z* 28/27 进行最佳监测。

5 检查显示的反应气离子轮廓图扫描 （图 29）。

   - 确保没有明显的 *m/z* 32 峰。此峰表明存在漏气现象。如果存在这样的峰，请在继续操作前找到并解决漏气问题。漏气时在 CI 模式下操作会迅速污染离子源。
   - 确保峰 *m/z* 19（质子化水）小于峰 *m/z* 17 的 50%。

6 执行甲烷气流调整。

小心

如果在 MSD 漏气或有大量水存在的情况下继续执行 CI 自动调谐，则会导致***严重的***离子源污染。如果发生这种情况，需要***放空 MSD*** 并***清洁离子源***。

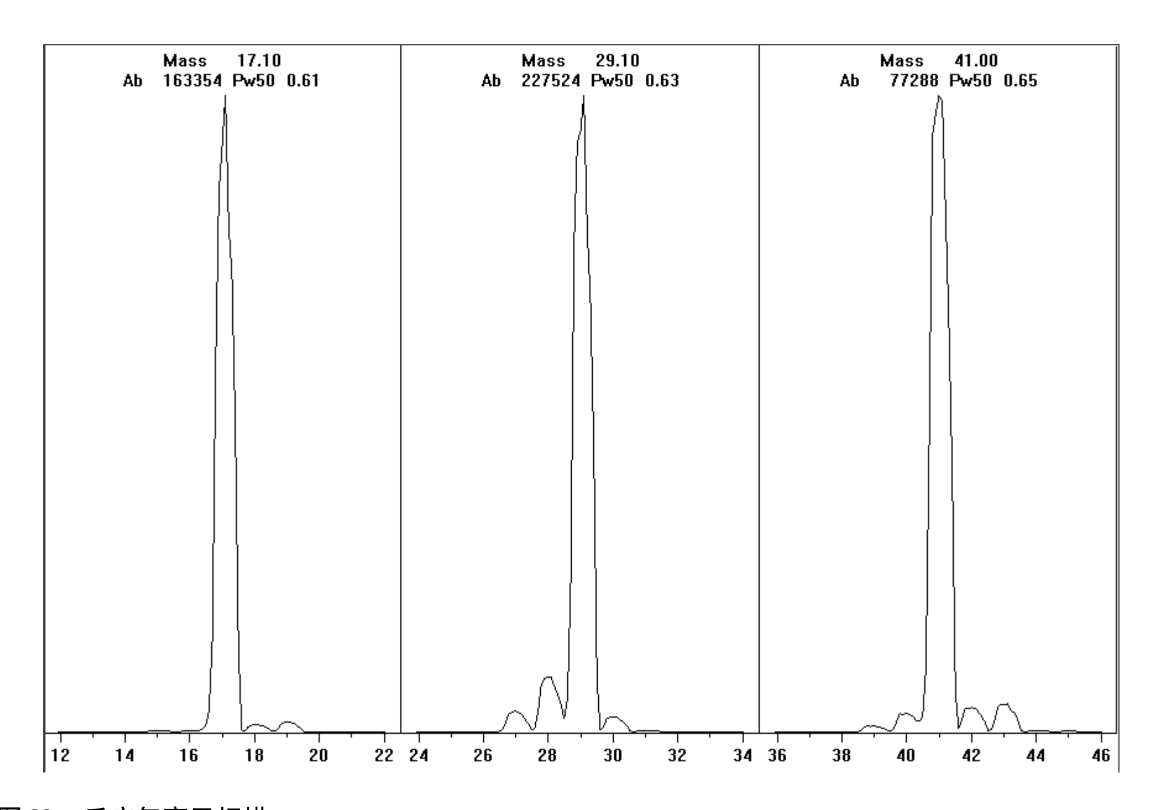


图 29 反应气离子扫描

烘干一天后执行甲烷预调谐

注意低丰度 *m/z* 19，并且不存在任何明显的峰 *m/z* 32。MSD 最初可能显示有较多的水，但是丰度 *m/z* 19 仍然应小于 *m/z* 17 的 50%。

使用其他反应气

本部分介绍使用异丁烷或氨气作为反应气。在尝试使用其他反应气之前，您应该熟悉配备有 CI 的 5975 系列 MSD 的甲烷反应气操作。

小心 **切勿将一氧化二氮用作反应气。这会从根本上缩短灯丝的使用寿命。**

将反应气从甲烷改为异丁烷或氨气时会改变电离过程的化学性质并产生不同的离子。发生的主要化学电离反应在*附录 A*，“化学电离原理”中进行了介绍。如果没有化学电离的经验，建议您在继续前阅读上述内容。

小心 **并非在所有模式下都能对所有反应气执行所有设置操作。有关详细信息，请参见表 18。**

表 18 反应气

反应气 / 模式	反应气离子质量	PFDTD 校准离子	流量调节离子：比率 EI/PCI/NCI MSD 性能分子涡轮泵 推荐的流量：20% PCI 40% NCI
甲烷 / PCI	17, 29, 41*	41, 267, 599	28/27: 1.5 – 5.0
甲烷 / NCI	17, 35, 235†	185, 351, 449	N/A
异丁烷 / PCI	39, 43, 57	N/A	57/43: 5.0 – 30.0
异丁烷 / NCI	17, 35, 235	185, 351, 449	N/A
氨气 / PCI	18, 35, 52	N/A	35/18: 0.1 – 1.0
氨气 / NCI	17, 35, 235	185, 351, 517	N/A

* 除甲烷以外的任何反应气都不会形成 PFDTD 离子。请使用甲烷进行调谐并对其他气体使用相同的参数。

† 未形成任何**负极**反应气离子。要在负极模式下进行预调谐，请使用背景离子 : 17 (OH-)、35 (Cl-) 和 235 (ReO3-)。这些离子不能用于反应气流量调节。对于 NCI，将流量设置为 40%，根据需要进行调节以获得应用程序可接受的结果。

异丁烷 CI

希望化学电离谱图中存在较少碎片时，通常使用异丁烷 (C_4H_{10}) 进行化学电离。这是因为异丁烷的质子亲和力高于甲烷，因此在电离反应中转移的能量较少。

加成反应与质子转移是与异丁烷关系最为密切的电离途径。样品本身会影响哪种途径占主导地位。

氨气 CI

希望化学电离谱图中存在较少碎片时，通常使用氨气 (NH_3) 进行化学电离。这是因为氨气的质子亲和力高于甲烷，因此在电离反应中转移的能量较少。

由于许多需要的化合物的质子亲和力不足，因此氨气化学电离谱图通常通过 NH_4^+ 的加成产生，在有些情况下由后续反应中损耗的水产生。氨反应气谱图的主要离子为 *m/z* 18、 35 和 52，分别对应于 NH_4^+、 $NH_4(NH_3)^+$ 和 $NH_4(NH_3)_2^+$。

要为异丁烷或氨气化学电离调节 MSD，请执行以下过程：

过程

1 根据“调谐和真空控制”视图，请使用甲烷和 PFDTD 执行标准的正极 CI 自动调谐。

2 在“设置”菜单下，请单击**CI 调谐向导**，出现提示时请选择**异丁烷**或**氨气**。这将让菜单使用选定的气体并选择相应的缺省调谐参数。

3 选择**气体 B**。按照“调谐向导”中的说明和提示进行操作，并将气体流量设置为 20%。

   使用现有的调谐文件时，如果不希望覆盖现有值，请确保将该文件以新名称保存。接受缺省的温度和其他设置。

4 单击“设置”菜单中的**异丁烷** （或**氨气**）**流量调节**。

PCI 中没有异丁烷或氨气的 CI 自动调谐。

如果希望使用异丁烷或氨气运行 NCI，请调用 **NCICH4.U** 或特定气体的现有 NCI 调谐文件。

注意 确保阅读下面的应用文摘：《在 Agilent 5975 系列 MSD 上实现氨反应气的化学电离》 *(5989-5170EN)*。

小心 氨气的使用会影响 MSD 的维护要求。有关详细信息，请参见 “CI 维护 ”。

小心 氨气的供给压力必须低于 5 psig。较高的压力会导致氨气由气体凝结为液体。

始终保持氨气罐低于流量控制模块并且竖直向上。将氨气供给管线在罐子或瓶子上纵向缠绕数圈。这有助于将液态氨导出流量控制模块。

氨气会损坏真空泵流体和密封垫。氨气 CI 需要进行更频繁的真空系统维护。（请参见《5975 系列 MSD 故障排除和维护手册》。）

小心 如果一天运行氨气 5 小时以上，则一天中必须至少压载（用空气冲洗）前级泵 1 小时，以尽量减少对泵密封垫的损坏。使用氨气后必须使用甲烷吹扫 MSD。

5% 氨气和 95% 氦气或 5% 氨气和 95% 甲烷的混合气也经常用作 CI 反应气。这种情况下氨气就足以获得良好的化学电离效果并可以尽量降低其负面影响。

二氧化碳 CI

对于 CI，二氧化碳经常用作反应气。二氧化碳还具有可用性和安全性的优点。

从 CI 源切换至 EI 源

过程

1 根据“调谐和真空控制”视图，放空 MSD。请参见第 80 页。软件会提示您执行相应的操作。

2 打开质量分析器。

3 拆下 CI 接口端密封垫。请参见第 137 页。

4 拆下 CI 离子源。请参见第 136 页。

5 安装 EI 离子源。请参见第 131 页。

6 将 CI 离子源和接口端密封垫放入离子源存放盒中。

7 对 MSD 抽气。请参见第 88 页。

8 调用 EI 调谐文件。

小心 接触质量分析器或将放入质量分析器腔体内部的任何其他部件时务必戴上干净的手套。

小心 释放到质量分析器组件的静电会传导到侧板，可能会损坏灵敏组件。打开质量分析器腔体*之前*，请佩戴接地的防静电腕带并采取其他防静电措施。请参见第 127 页。

CI 自动调谐

调节反应气流量后，应调谐 MSD 的透镜和电子设备（表 19）。全氟二甲基三氧十二烷 (PFDTD) 用作校准剂。 PFDTD 不是注入整个真空箱，而是通过气体流量控制模块经 GC/MSD 接口直接引入电离室。

小心

离子源从 EI 切换到 CI 后，或由于任何原因放空后， MSD 在调谐前必须进行吹扫并至少烘干 2 小时。运行需要最佳灵敏度的样品时，建议烘干更长时间。

PCI 自动调谐仅适用于甲烷，因为在正极模式中其他气体不会产生 PFDTD 离子。在 NCI 中， PFDTD 离子对于任何反应气都是很明显的。无论分析采用何种模式或反应气，都要始终首先使用甲烷进行调谐。

不存在调谐性能标准。如果 CI 自动调谐完成了，便意味着它通过了性能检测。

但是，如果 EMVolts （电子倍增器电压）高于 2600 V，则表明存在问题。如果方法需要将 EMVolts 设置为 +400，则数据采集中可能不具备足够高的灵敏度。

小心

在切换到 CI 操作之前应始终验证 EI 模式下的 MSD 性能。请参见第 74 页。即使要运行 NCI，也应始终首先在 PCI 中设置 CI MSD。

表 19 反应气设置

反应气	甲烷		异丁烷		氨气		EI
离子极性	正极	负极	正极	负极	正极	负极	N/A
放射	150 µA	50 µA	150 µA	50 µA	150 µA	50 µA	35 µA
电子能量	150 eV	150 eV	150 eV	150 eV	150 eV	150 eV	70 eV
灯丝	1	1	1	1	1	1	1 或 2
推斥极	3 V	3 V	3 V	3 V	3 V	3 V	30 V
离子聚焦	130 V	130 V	130 V	130 V	130 V	130 V	90 V
入口透镜补偿	20 V	20 V	20 V	20 V	20 V	20 V	25 V
EM 电压	1200	1400	1200	1400	1200	1400	1300
关闭阀	打开	打开	打开	打开	打开	打开	关闭
气体选择	A	A	B	B	B	B	无
建议流量	20%	40%	20%	40%	20%	40%	N/A
离子源温度	250 °C	150 °C	250 °C	150 °C	250 °C	150 °C	230 °C
四极杆温度	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C	150 °C
接口温度	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C	280 °C
自动调谐	有	有	无	有	无	有	有

N/A 不适用

执行 PCI 自动调谐 （仅适用于甲烷）

小心 在切换到 CI 操作之前应始终验证 EI 模式下的 MSD 性能。请参见第 74 页。即使要运行 NCI，也应始终首先在 PCI 中设置 CI MSD。

过程

1 首先确认 MSD 在 EI 模式下运行正确。请参见第 74 页。

2 调用 **PCICH4.U** 调谐文件 （或当前使用的反应气的现有调谐文件）。

使用现有的调谐文件时，如果不希望覆盖现有值，请确保将该文件以新名称保存。

3 接受缺省设置。

4 执行甲烷设置。请参见第 105 页。

5 在 “调谐” 菜单中，单击 **CI 自动调谐**。

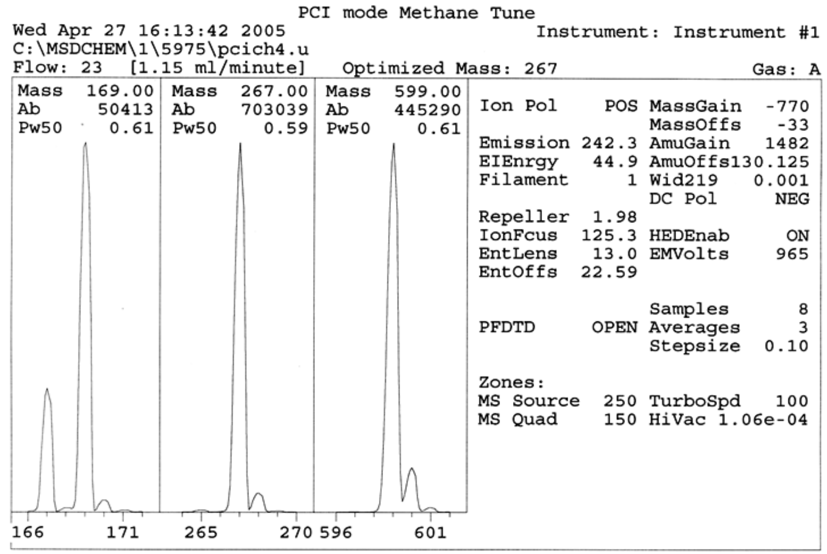
小心 避免完全必要以外的过多调谐，这样可以降低 PFDTD 的背景噪音并有助于防止离子源污染。

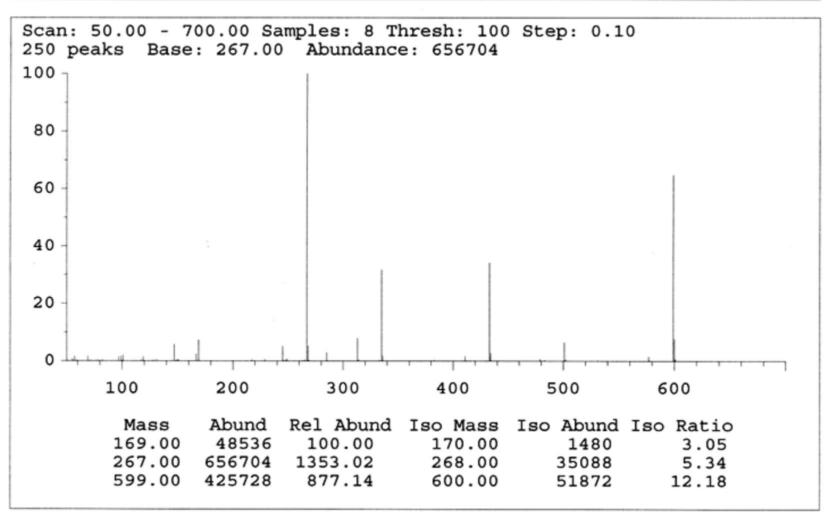
不存在调谐性能标准。如果自动调谐完成了，便意味着它通过了性能检测（图 30）。但是当调谐将电子倍增器电压 (EMVolts) 设置为 2600 V 或更高时，如果方法将 EMVolts 设置为 “+400” 或更高值，您将无法成功采集数据。

自动调谐报告包含系统中空气和水的相关信息。

19/29 比率表明水的丰度。

32/29 比率表明氧气的丰度。






```
CI Reagent Ions: 17/29 Ratio: 0.43  19/29 Ratio: 0.09  32/29 Ratio: 0.00
                 28/27 Ratio:  4.0  28/29 Ratio: 0.08
                 41/29 Ratio: 0.36  29 Abundance: 1223168 counts
```

图 30 PCI 自动调谐

执行 NCI 自动调谐 （仅适用于甲烷反应气）

小心 在切换到 CI 操作之前应始终验证 EI 模式下的 MSD 性能。请参见第 74 页。始终首先使用甲烷在 PCI 中设置 CI MSD，即使将要使用其他的反应气或要运行 NCI。

过程

1 根据“调谐和真空控制”视图，调用 **NCICH4.U**（或当前使用的反应气的现有调谐文件）。

2 请从“设置”菜单中选择**CI 调谐向导**，并根据系统提示进行操作。

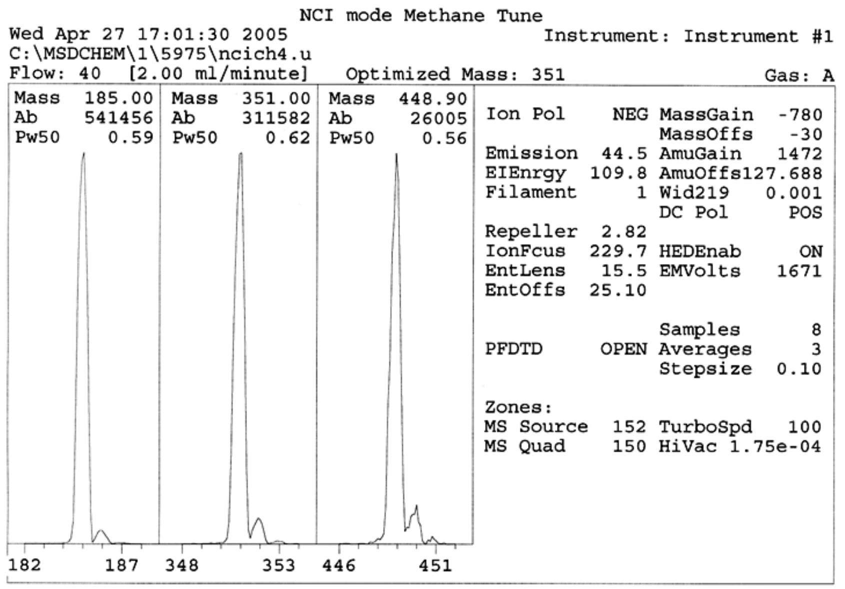
接受缺省的温度和其他设置。

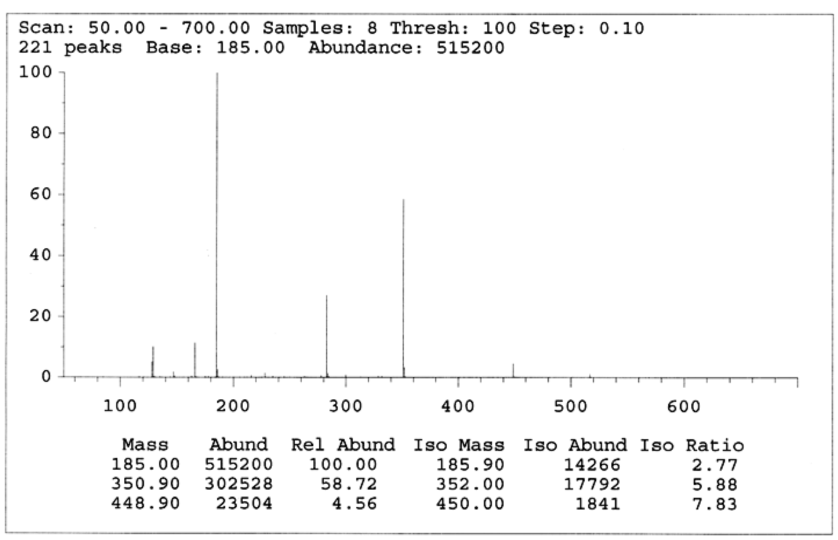
使用现有的调谐文件时，如果不希望覆盖现有值，请确保将该文件以新名称保存。

3 在“调谐”菜单中，单击 **CI 自动调谐**。

小心 避免完全必要以外的调谐，这样可以降低 PFDTD 的背景噪音并有助于防止离子源污染。

不存在调谐性能标准。如果自动调谐完成了，便意味着它通过了性能检测（图 31）。但是当调谐将电子倍增器电压 (EMVolts) 设置为 2600 V 或更高时，如果方法将 EMVolts 设置为“+400”或更高值，您将无法成功采集数据。





Mass	Abund	Rel Abund	Iso Mass	Iso Abund	Iso Ratio
185.00	515200	100.00	185.90	14266	2.77
350.90	302528	58.72	352.00	17792	5.88
448.90	23504	4.56	450.00	1841	7.83

图 31 NCI 自动调谐

验证 PCI 性能

所需材料

- 二苯甲酮， 100 pg/µL (8500-5440)

小心 在切换到 CI 操作之前应始终验证 EI 模式下的 MSD 性能。请参见第 74 页。即使要运行 NCI，也应始终首先在 PCI 中设置 CI MSD。

过程

1 确认 MSD 在 E1 模式下运行正确。
2 确认调用了 **PCICH4.U** 调谐文件。
3 选择**气体 A** 并将流量设置为 20%。
4 在“调谐和真空控制”视图中，执行 CI 设置。请参见第 112 页。
5 运行 CI 自动调谐。请参见第 112 页。
6 使用 1 µL 的 100 pg/µL 的二笨甲酮运行 PCI 灵敏度方法 **BENZ_PCI.M**。
7 确认系统与已发布的灵敏度规范相符。请浏览 Agilent 网站 www.agilent.com/chem 获得详细信息。

验证 NCI 性能

此过程*仅*用于 EI/PCI/NCI MSD。

所需材料

- 八氟萘 (OFN)， 100 fg/μL (5188-5347)

小心 在切换到 CI 操作之前应始终验证 EI 模式下的 MSD 性能。请参见第 74 页。即使要运行 NCI，也应始终首先在 PCI 中设置 CI MSD。

过程

1 确认 MSD 在 EI 模式下运行正确。
2 调用 **NCICH4.U** 调谐文件，并接受温度设定值。
3 选择**气体 A** 并将流量设置为 40%。
4 在“调谐和真空控制”视图中，运行 CI 自动调谐。请参见第 116 页。

   注意，没有用于“通过”CI 自动调谐的标准。如果自动调谐完成了，便意味着它通过了。
5 运行 NCI 灵敏度方法：OFN_NCI.M 使用 2 μL 的 100 fg/μL 的 OFN。
6 确认系统与已发布的灵敏度规范相符。请浏览 Agilent 网站 www.agilent.com/chem 获得详细信息。

监测高真空压力

警告

使用氢气作为载气时，如果氢气有可能在多管系统中积聚，请勿打开 Micro-Ion 真空计。在使用氢气载气对 MSD 进行操作之前，请阅读“氢气安全”。

过程

1 启动 MSD 并对其进行抽气操作。请参见第 99 页。

2 在“调谐和真空控制”视图中，从“真空”菜单中选择**开启 / 关闭真空计**。

3 在“仪器控制”视图中，您可以设置 MS 参数显示窗口以方便阅读。真空也可通过 LCP 或 手动调谐屏幕查阅。

如果 MSD 中的压力高于大约 8×10^{-3} Torr，真空计控制器就不会打开。真空计控制器是针对氮气校正的，但是本手册中列出的所有压力都是针对氦气校正的。

对运行压力影响最大的是载气 （色谱柱）流。表 20 列出了各种氦载气流的典型压力。这些压力是近似值，并且根据不同的仪器会有所不同。

典型压力读数

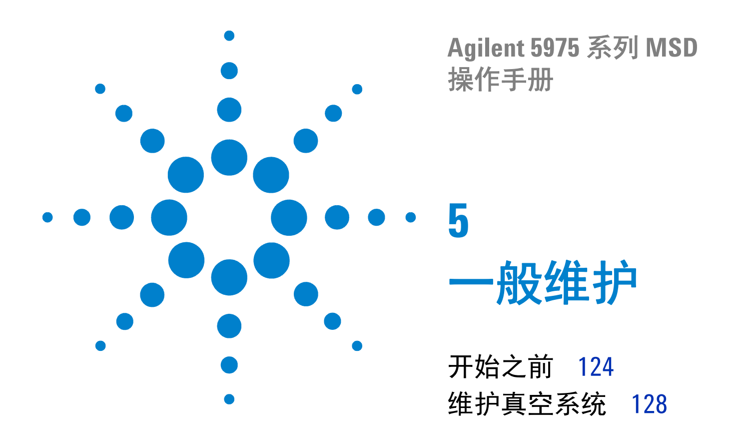
使用 G3397A Micro-Ion 真空计。注意，质量流量控制器是针对甲烷校正的，而真空计是针对氮气校正的，因此这些测量并不准确，但可用作典型观察读数的指南（表 20）。在以下几组情况下才进行上述操作。注意，这些是典型的 PCI 参数：

源温度	250 °C
四极杆温度	150 °C
接口温度	280 °C
氦载气流量	1 mL/min

表 20 流量和压力读数

	压力 (Torr)	
	甲烷	**氨气**
MFC (%)	EI/PCI/NCI MSD（性能分子涡轮泵）	EI/PCI/NCI MSD（性能分子涡轮泵）
10	5.5×10^{-5}	5.0×10^{-5}
15	8.0×10^{-5}	7.0×10^{-5}
20	1.0×10^{-4}	8.5×10^{-5}
25	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-4}
30	1.5×10^{-4}	1.2×10^{-4}
35	2.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}
40	2.5×10^{-4}	2.0×10^{-4}

请熟悉运行状况下*您的*系统上的测量结果，并观察*变化*，这些变化可能表明存在真空或气流问题。不同 MSD 之间和不同真空计控制器之间的测量偏差可高达 30%。



5
一般维护

开始之前 124
维护真空系统 128

开始之前

您可以自行完成 MSD 所需的大部分维护工作。为了您的安全，请在执行任何维护任务之前仔细阅读此处介绍的全部信息。

计划维护

表 21 列出了常见的维护任务。定期执行这些计划任务可以减少操作问题、延长系统寿命并降低总体运行成本。

请对系统性能 （调谐报告）和执行的维护操作进行记录。这使您可以更容易地找出当前操作与正常操作的差异，从而采取纠正措施。

表 21 维护计划

任务	每周	每 6 个月	每年	根据需要
调谐 MSD				X
检查前级泵油位	X			
检查校准样品瓶		X		
更换前级泵油*		X		
更换扩散泵液			X	
检查干的前级泵				X
清洁离子源				X
检查 GC 和 MSD 上的载气净化器				X
更换老化的部件				X
对侧板或排放阀的 O 形环进行润滑†				X
更换 CI 反应气供气罐。				X
更换 GC 气罐				X

* 对于使用氨气反应气的 CI MSD，每 3 个月更换一次。

† 与侧板 O 形环和放空阀 O 形环不同，真空密封不需要润滑。对其他密封进行润滑可能会影响其正常工作。

工具、备用部件和耗材

GC 运输工具包、MSD 运输工具包以及 MSD 工具包中提供了一些必要的工具、备用部件和耗材。您必须自行准备其他物品。每个维护步骤都包含一个该步骤所需材料的列表。

高电压预防措施

只要将 MSD 接入电源，即使电源开关关闭，以下各位置处仍可能存在有潜在的危险电压 （120 VAC 或 200/240 VAC）：

- 进入仪器内部的电源线与电源开关之间的接线和保险丝

打开电源开关时，潜在的危险电压将存在于：

- 电路板
- 环形线圈变压器
- 这些电路板之间的线缆
- 这些电路板与 MSD 后面板上的接头之间的线缆
- 后面板上的一些接头 （例如前级电源插孔）

正常情况下，这些部件都带有安全屏蔽外壳。只要这些安全外壳处于原位，意外接触到这些危险电压的可能性就非常小。

警告

不要在打开 MSD 电源或未拔下其电源插头的情况下执行维护操作，除非本章中的某个维护步骤明确要求您这样做。

本章中的某些维护步骤要求在打开 MSD 电源开关的情况下维护仪器的内部。在任何维护步骤中均不要取下任何电子安全外壳。为减少触电的风险，请细心遵守各个步骤。

危险温度

MSD 中的许多部件工作时达到或接近的温度都很高，足以严重烫伤操作人员。这些部件包括但不限于：

- GC/MSD 接口
- 质量分析器部件
- 真空泵

警告 **MSD 工作时绝对不要触摸这些部件。关闭 MSD 后，留出足够的时间待这些部件冷却，然后才可对其进行维护。**

警告 **GC/MSD 接口加热器由 GC 上的加热区提供电源。即使关闭了 MSD，接口加热器仍可以工作，因而可带有危险的高温。GC/MSD 接口的隔热性能很好。即使关闭后，它的冷却过程也很缓慢。**

警告 **如果操作时触摸前级泵，可能会被灼伤。它上面有一个安全护罩是用来防止用户触摸前级泵。**

GC 进样口和 GC 柱箱的工作温度也很高。维护这些部件时也应小心。有关更多信息，请参考 GC 附带的文档。

化学残留物

离子源只能电离很少一部分样品。任何样品通过离子源时，其中的大部分都没有被电离。这部分随即被真空系统抽走。因此，前级泵排出的废气中将含有少量载气和样品。标准前级泵排出的废气也含有前级泵油的微小油滴。

标准前级泵上配有一个净化器。该净化器*只能*阻挡泵的微小油滴。它*不能*阻挡任何其他化学物质。如果正在使用有毒溶剂或分析有毒的化学物质，请不要使用净化器。对所有前级泵来说，应安装一条软管将废气从前级泵排出室外，或排入通风橱中再排出室外。对标准的前级泵来说，这需要取下净化器。请遵守当地法规。

警告 **与标准前级泵配套的净化器只收集前级泵油。它不收集或过滤有毒的化学物质。如果正在使用有毒溶剂或正在分析有毒的化学物质，请卸下净化器。如果有 CI MSD，请不要使用净化器。安装一条软管，将前级泵废气排出室外或排入通风橱。**

扩散泵和标准前级泵中的液体也会含有少量的分析样品。所有使用过的泵液都应视作为有害物质并作相应的处理。请按照当地法规正确处理使用过的液体。

警告 **更换泵液时，请佩戴合适的防化学腐蚀的手套以及护目镜。避免接触到这些液体。**

静电释放

MSD 中所有印刷电路板包含的组件均有可能被静电释放 (ESD) 损坏。除非绝对必要，否则请不要拿取或触摸这些电路板。此外，接线、触点和缆线可以将 ESD 传导至与它们相连的电路板。对于质量过滤器 （四极）接触线尤其如此，它可以将 ESD 传导至侧板上的灵敏组件。ESD 损害可能不会直接导致仪器故障，但将逐渐降低 MSD 的性能和稳定性。

当维护印刷电路板或附近组件以及维护其接线、触点或缆线与印刷电路板相连的组件时，请始终佩戴防静电接地腕带，并采取其他防静电措施。腕带应与已知的可靠接地端相连。如果办不到，则应将腕带与所维护设备的传导 （金属）部件相连，而*不应*连接至电子组件、暴露的接线或痕迹以及接头上的针脚。

如果必须维护从 MSD 中取下的组件或装配件，请采取额外的预防措施，如使用接地的防静电垫。这包括质量分析器。

注意 为使防静电腕带发挥作用，佩戴时需将其贴近腕部（无需过紧）。松弛的腕带将无法提供防静电保护。

防静电措施并不是百分之百有效。尽可能减少拿取电路板的次数并只应接触板的边缘。请不要触摸组件、暴露的痕迹、接头中的针脚以及缆线。

维护真空系统

定期维护

如上文的表 21 所列，您必须定期执行真空系统的一些维护任务。这包括：

- 检查前级泵液 （每周）
- 检查校准样品瓶 （每 6 个月）
- 压载前级泵 （对于使用氨气反应气的 MSD 应每日执行）
- 更换前级泵油 （每 6 个月；对于使用氨气反应气的 CI MSD 应每 3 个月更换一次）
- 拧紧前级泵油箱上的螺丝 （安装后第一次换油时）
- 更换扩散泵液 (一年一次）
- 更换干的前级泵 (通常每 3 年一次）

如果不按计划执行这些任务将导致仪器性能的降低。而且还可能损坏仪器。

其他步骤

只有当需要的时候才执行一些操作，如更换前级真空计或 Micro-Ion 真空计。请参见 《5975 系列 MSD 故障排除和维护》手册，并参见 MSD 化学工作站软件的联机帮助，了解出现何种征兆时需要进行此类型的维护。

更多可用信息

如果需要有关真空系统组件的位置或功能的更多信息，请参见《5975 系列 MSD 故障排除和维护》手册。

本章中的大部分步骤在 Agilent GC/GCMSD 硬件用户信息与仪器实用程序以及 5975 系列 MSD 用户信息磁盘上的视频剪辑中都有图示说明。

取下 EI 离子源

所需材料

- 干净的无棉绒手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)
- 尖嘴钳子 (8710-1094)

过程



1 放空 MSD。请参见第 80 页。

2 打开质量分析器腔体。请参见第 82 页。

   接触质量分析器组件前务必使用防静电腕带并采取其他防静电措施。

3 从离子源上拔下七根接线。不要过分弯折这些接线 （图 32 和表 22）。

表 22 离子源接线

接线颜色	连接至	接头数量
蓝色	入口透镜	1
橙色	离子聚焦	1
白色	灯丝 1 （顶部灯丝）	2
红色	推斥极	1
黑色	灯丝 2 （底部灯丝）	2

注意 拔出时应握住接头，而不应拉扯接线。

4 找出从离子源加热器和温度传感器到穿通板的接线。将其拔下。

5 取下固定离子源的指旋螺钉。

6 将离子源从源散热器中拉出。

警告 **质量分析器工作时温度很高。在确定已冷却之前切勿接触任何部件。**

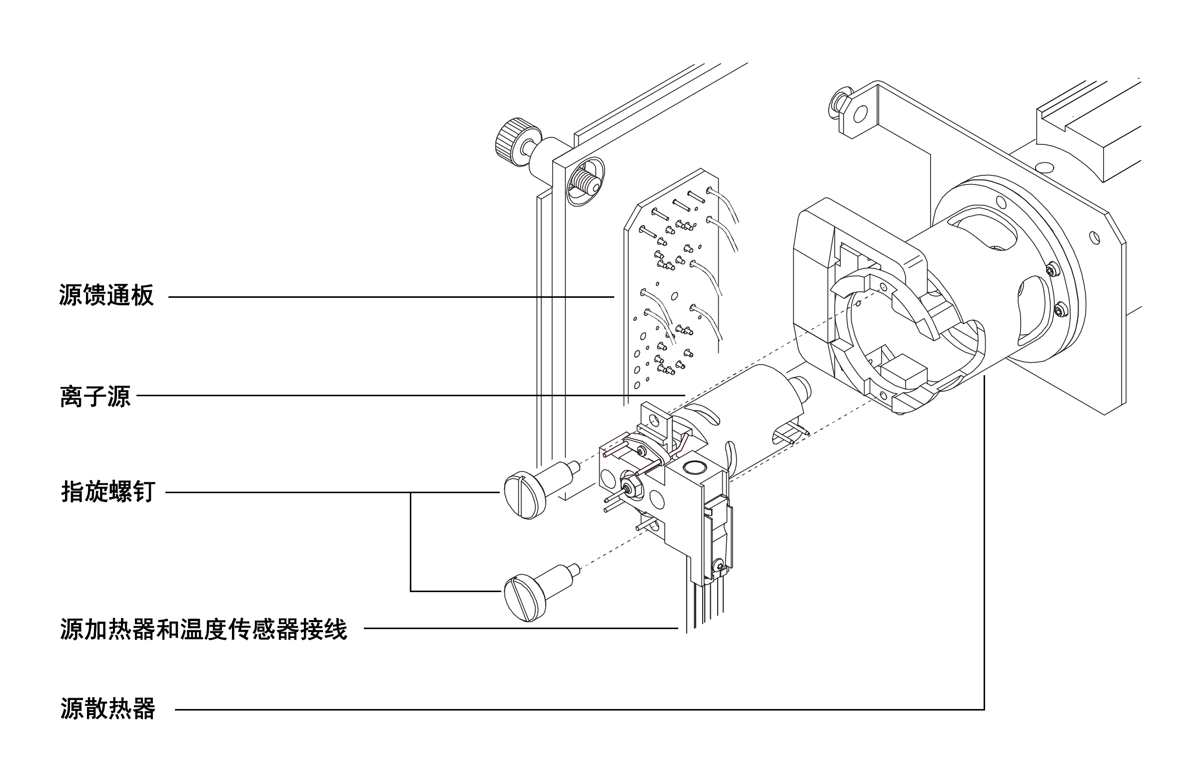


图 32 取出离子源

重新安装 EI 离子源

所需材料

- 干净的无棉绒手套
  - 大号 (8650-0030)
  - 小号 (8650-0029)
- 尖嘴钳子 (8710-1094)



过程

1 将离子源滑入源散热器 （图 33）。

2 安装并用手拧紧离子源指旋螺钉。不要将指旋螺钉拧得过紧。

3 连接离子源接线，如 "关闭质量分析器腔体" 所示。关闭质量分析器腔体。

4 对 MSD 抽气。请参见第 88 页。

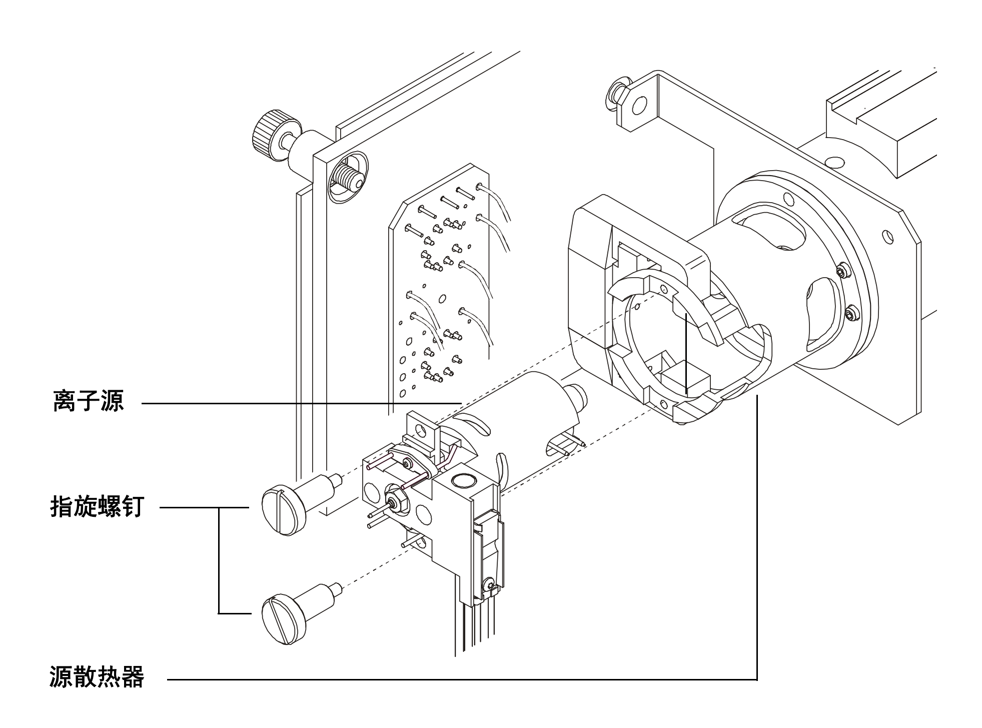
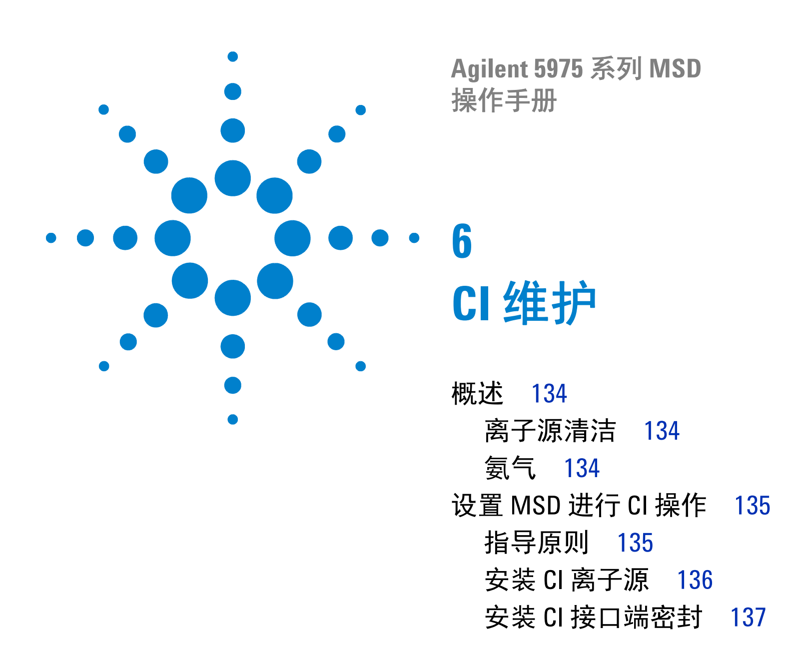


图 33 安装 EI 离子源



6
CI 维护

概述 134
离子源清洁 134
氨气 134
设置 MSD 进行 CI 操作 135
指导原则 135
安装 CI 离子源 136
安装 CI 接口端密封 137

本章介绍的维护步骤和要求只适用于配有化学电离硬件的 5975 系列 MSD。

概述

离子源清洁

在 CI 模式下操作 MSD 的主要影响是需要更频繁地清洁离子源。在 CI 操作中，离子源箱的污染速度比 EI 操作更快，因为 CI 需要的离子源压力更高。

警告 **执行任何维护步骤时如果用到有害溶剂请务必使用通风橱。务必在通风良好的房间内操作 MSD。**

氨气

使用氨气作为反应气时需要增加前级泵的维护次数。氨气可使前级泵油更快地分解。因此，需要更加频繁地检查和更换标准前级真空泵中的油。

使用氨气后必须使用甲烷吹扫 MSD。

安装氨气时应确认储气罐处于竖直位置。这有助于防止液态氨流入流量控制模块。

设置 MSD 进行 CI 操作

设置 MSD 在 CI 模式下操作时，需要特别注意避免污染和气体泄漏。

指导原则

- 在 EI 模式下放空前，应确认 GC/MSD 系统工作正常。请参见“验证系统性能”。
- 确认反应气进气口管线上装有气体净化器 （对氨气不适用）。
- 使用超高纯度反应气；甲烷应为 99.99% 或更高纯度，其他反应气的纯度应尽可能高。

安装 CI 离子源

小心 释放到质量分析器组件的静电会传导到侧板，可能会损坏灵敏组件。佩戴接地的抗静电腕带。打开质量分析器腔体***之前***还应采取其他抗静电预防措施。

过程

1 放空 MSD 并打开质量分析器。请参见第 82 页。

2 拆下 EI 离子源。请参见第 129 页。



3 从存放盒中取出 CI 离子源，并将该离子源插入到散热器中。

4 重新安装指旋螺钉（图 34）。

5 按照“关闭质量分析器腔体”的说明连接接线。

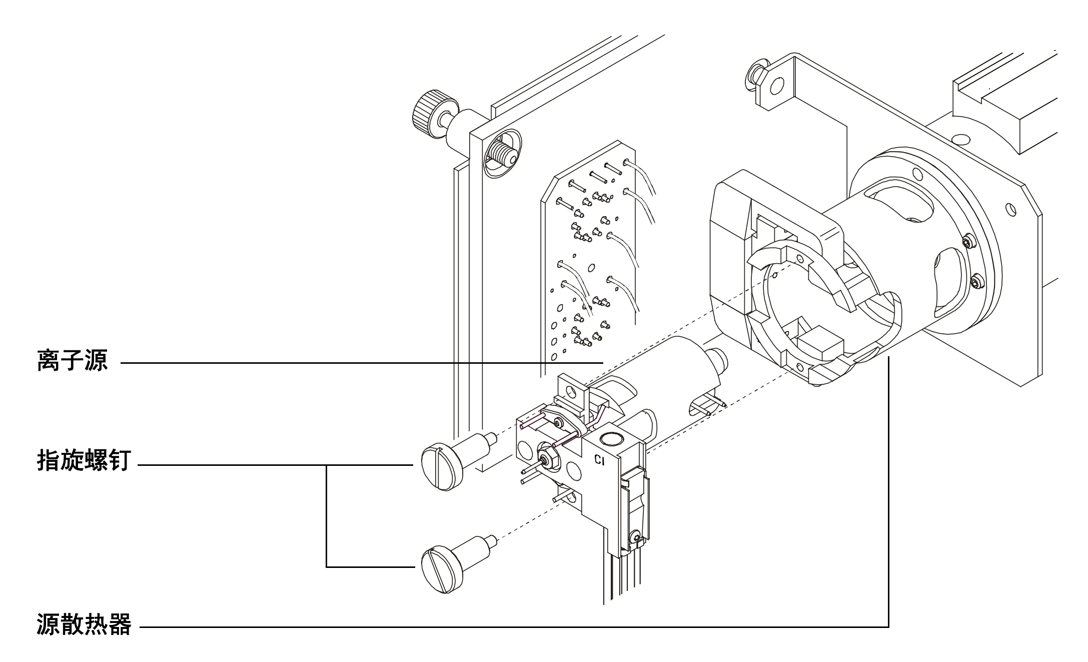


图 34 安装 CI 离子源

安装 CI 接口端密封

所需材料

- 接口端密封垫 (G1099-60412)

  CI 操作中接口端密封垫必须到位。这对于在 CI 操作中达到足够的离子源压力是必需的。

小心 **释放到质量分析器组件的静电会传导到侧板，可能会损坏灵敏组件。佩戴接地的抗静电腕带。打开质量分析器腔体*之前*并采取其他抗静电预防措施。**

过程

1 从离子源存放盒中取出密封。

2 确认 CI 离子源已安装。

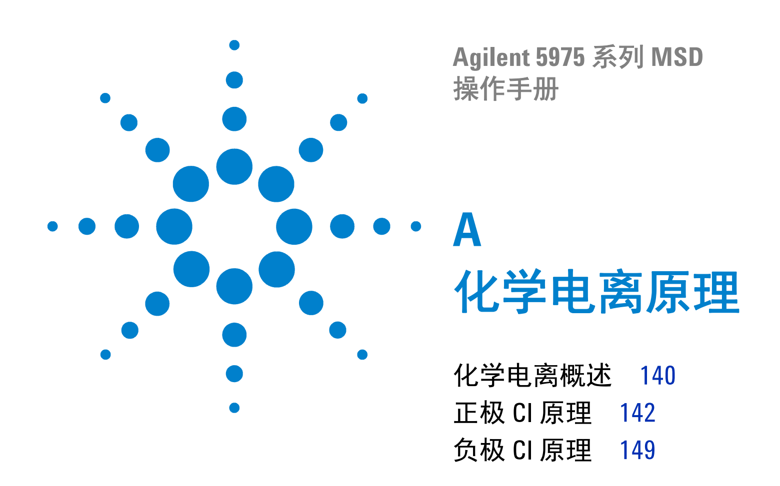
3 将密封放到接口末端上。要取下密封，请按相反顺序操作。

4 *仔细*检查质量分析器和接口是否对准。

  当质量分析器正确对准时，除了来自接口端密封垫的弹簧张力外，可以毫无阻力地关闭质量分析器。

小心 **如果各部件没有对准便强行关闭质量分析器可损坏密封、接口或离子源，或使侧板不能密封。**

5 可通过在铰链上扭动侧板对准质量分析器和接口。如果质量分析器仍无法关闭，请联系 Agilent Technologies 服务代表。



A
化学电离原理

化学电离概述 140
正极 CI 原理 142
负极 CI 原理 149

化学电离概述

化学电离 (CI) 是一种生成质谱分析所用离子的技术。化学电离和电子电离 (EI) 之间存在着显著的差异。本节介绍了最常用的化学电离途径。

在 EI 模式下，相对高能电子 (70 eV) 与待分析的样品分子进行碰撞。这些碰撞将（主要）产生阳离子。电离发生后，给定物质的分子一般会以预知的形式碎裂。EI 是一个直接过程；能量通过碰撞从电子传递到样品分子。

对于 CI 而言，除了样品和载气外，还会将大量的反应气引进电离室。由于反应气的量远大于样品量，因此大多数释放的电子将与反应气分子发生碰撞，形成反应气离子。这些反应气离子相互反应，在主反应和次反应过程中建立平衡。这些反应气离子还以各种不同方式与样品分子发生反应，形成样品离子。CI 离子的形成所需的能量远低于电子电离所需的能量，并且比电子电离更为“柔和”。由于 CI 产生的碎片非常少，因此 CI 谱图通常会显示出具有高丰度值的分子离子。因此，CI 经常用来测定样品化合物的分子质量。

甲烷是最常用的 CI 反应气。它会产生某些特有的电离模式。其他反应气会产生不同的模式，可能提高某些样品的灵敏度。常用的备用反应气是异丁烷和氨气。二氧化碳通常用于负极 CI 中。二氧化碳、氢气、氟利昂、三甲基硅烷、一氧化氮和甲胺是不太常用的反应气。每种反应气发生的电离反应均不相同。

警告 **氨气有毒并且具有腐蚀性。使用氨气需要采取特殊维护和安全预防措施。**

反应气中的水污染会急剧降低 CI 的灵敏度。正极 CI 中在 *m/z* 19 (H_30^+) 处出现的特大峰是水污染的特有征兆。当浓度达到足够高度时，水污染会导致严重的离子源污染，尤其在与校准液进行混合时，更是如此。在连接新的反应气管道或反应气瓶时，经常会出现水污染。如果让相应的反应气流通几个小时 — 吹扫系统 — 则污染通常可以减少。

化学电离参考资料

A. G. Harrison， *Chemical Ionization Mass Spectrometry*，第 2 版， CRC 出版社， INC. Boca Raton， FL (1992) ISBN 0-8493-4254-6。

W. B. Knighton，L. J. Sears， E. P. Grimsrud，“High Pressure Electron Capture Mass Spectrometry”， *Mass Spectrometry Reviews* (1996)， **14**， 327-343。

E. A. Stemmler， R. A. Hites， *Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Environmental Contaminants and Related Compounds*， VCH 出版社， New York， NY (1988) ISBN 0-89573-708-6。

正极 CI 原理

正极 CI (PCI) 与 EI 产生相同的质量分析器电压极性。对于 PCI 而言，反应气是通过与释放的电子进行碰撞而被电离的。反应气离子与样品分子 （作为质子提供者）进行化学反应，形成样品离子。PCI 离子的形成比电子电离更为“柔和”，产生的碎片也更少。由于此反应通常会产生高丰度的分子离子，因此经常使用它来测定样品的分子质量。

最常用的反应气是甲烷。甲烷 PCI 几乎可以生成所有样品分子的离子。其他的反应气 （如异丁烷或氨气）则更具选择性，并且它们产生的碎片更少。由于反应气离子的背景很高，因此 PCI 不是特别灵敏并且检测限制通常较高。

在离子源压力为 0.8 至 2.0 Torr 的范围内进行正极化学电离时，会经过四个基本的电离过程。它们是：

- 质子传递
- 氢化物提取
- 加成
- 电荷交换

根据使用的反应气不同，可以使用上述四个过程中的一个或多个过程来解释在生成的质谱中观察到的电离产物。

硬脂酸甲酯的 EI、甲烷 PCI 和氨气 PCI 谱图，如图 35 所示。简单的碎裂模式、大量 $[MH]^+$ 离子以及存在两种加合离子，这些是使用甲烷作为反应气的正极化学电离的特征。

系统中存在的空气或水，尤其是 PFDTD 校准剂中存在的空气或水，会迅速污染离子源。

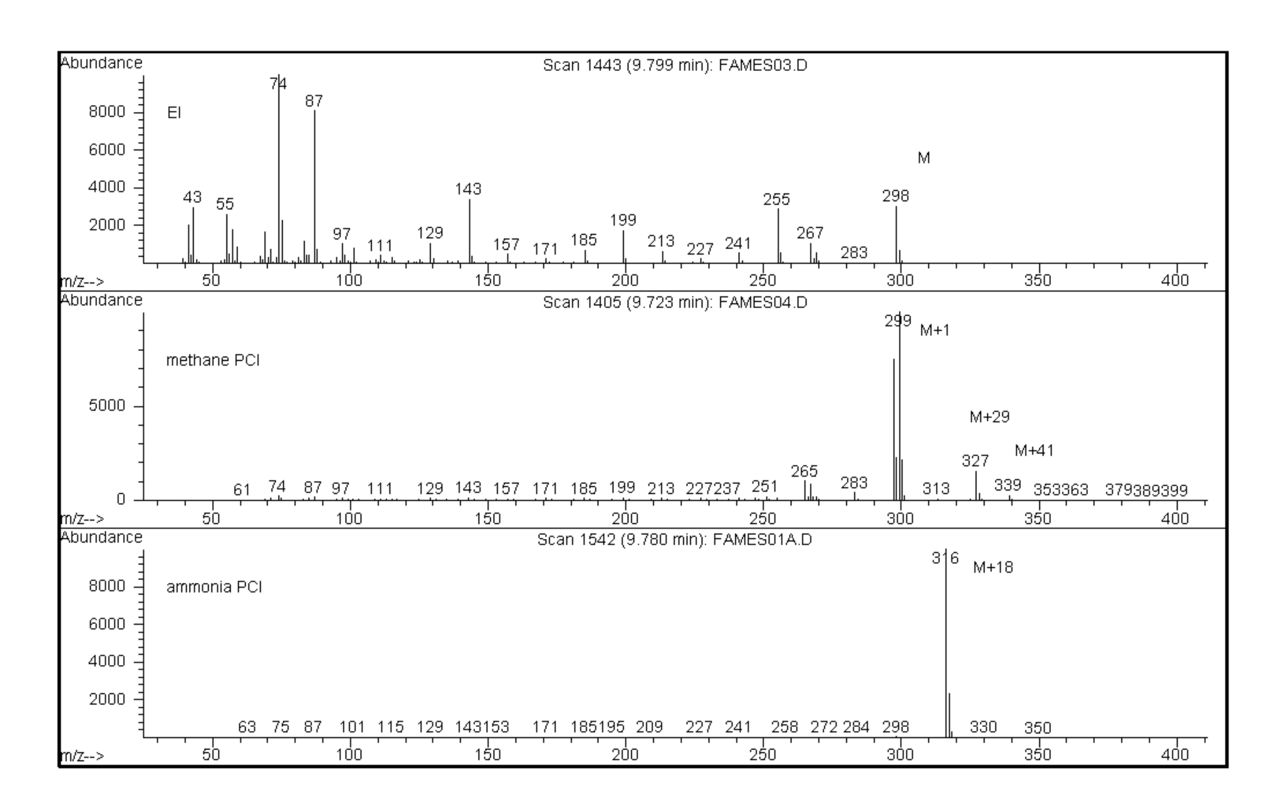


图 35 硬脂酸甲酯 (MW = 298)：EI、甲烷 PCI 和氨气 PCI

质子传递

质子传递可表示为：

$$BH^+ + M \rightarrow MH^+ + B$$

其中，反应气 B 已经过了电离，被质子化。如果分析物（样品）M 的质子亲合力比反应气的大，则已质子化的反应气会将其质子传递给分析物，同时形成带正电荷的分析物离子。

最常用的例子为从 CH_5^+ 至分子分析物的质子传递，这一过程将产生质子化的分子离子 MH^+。

反应气和分析物的相对质子亲合力将决定质子传递反应。如果分析物的质子亲合力大于反应气的质子亲合力，则会发生质子传递。甲烷 (CH_4) 是最常用的反应气，因为它的质子亲合力非常低。

根据该反应，质子亲合力可定义为：

$$B + H^+ \rightarrow BH^+$$

其中，质子亲合力的单位以千卡 / 摩尔表示。甲烷的质子亲合力为 127 千卡 / 摩尔。表 23 和 24 列出了几种常用反应气的质子亲合力以及几种具有不同官能团的有机化合物的质子亲合力。

质子传递反应产生的质谱取决于几个标准。如果质子亲合力的差异很大（如与甲烷相比），则质子化的分子离子中可能存在大量过剩能量。这会导致发生碎裂反应。因此，对于某些分析而言，质子亲合力为 195 千卡/摩尔的异丁烷比甲烷好。氨气的质子亲合力为 207 千卡/摩尔，这使得它无法将大多数分析物质子化。质子传递化学电离通常被认为是“软”电离，但是其软度取决于分析物和反应气的质子亲合力以及包括离子源温度在内的其他因素。

表 23 反应气的质子亲合力

种类	质子亲合力 千卡 / 摩尔	形成的反应物 离子
H_2	100	H_3^+ (*m/z* 3)
CH_4	127	CH_5^+ (*m/z* 17)
C_2H_4	160	$C_2H_5^+$ (*m/z* 29)
H_2O	165	H_3O^+ (*m/z* 19)
H_2S	170	H_3S^+ (*m/z* 35)
CH_3OH	182	$CH_3OH_2^+$ (*m/z* 33)
t-C_4H_{10}	195	t-$C_4H_9^+$ (*m/z* 57)
NH_3	207	NH_4^+ (*m/z* 18)

表 24 选定用于 PCI 的有机化合物的质子亲合力

分子	质子亲合力 （千卡 / 摩尔）	分子	质子亲合力 （千卡 / 摩尔）
乙醛	185	甲胺	211
乙酸	188	氯甲烷	165
丙酮	202	甲基氰	186
苯	178	硫化甲基	185
2-丁醇	197	甲基环丙烷	l80
环丙烷	179	硝基乙烷	185
二甲醚	190	硝基甲烷	180
乙烷	121	乙酸丙酯	207
甲酸乙酯	198	丙烯	179
蚁酸	175	甲苯	187
氢溴酸	140	*反*-2-丁烯	180
盐酸	141	三氟乙酸	167

表 24 选定用于 PCI 的有机化合物的质子亲合力 （续）

分子	质子亲合力 （千卡 / 摩尔）	分子	质子亲合力 （千卡 / 摩尔）
异丙醇	190	二甲苯	187
甲醇	182		

氢化物提取

在反应气离子的形成过程中，可形成具有高氢阴离子 (H^-) 亲合力的不同反应物离子。如果反应物的氢阴离子亲合力大于分析物失去 H^- 时形成离子的氢阴离子亲合力，则此热力学过程有利于化学电离过程的进行。以甲烷化学电离过程中烷烃的氢化物提取为例。在甲烷化学电离中，CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$ 都可以进行氢化物提取。由于这些物质的的氢阴离子亲合力都很大，因此根据总反应，长链烷烃将失去 H^-：

$$R^+ + M \rightarrow [M-H]^+ + RH$$

对于甲烷而言，R^+ 表示 CH_5^+ 和 $C_2H_5^+$，M 表示长链烷烃。对于 CH_5^+ 而言，反应将形成 $[M-H]^+$、CH_4 和 H_2。氢化物提取得到的谱图将会显示因失去 H^- 而得到的 M–1 *m/z* 峰。此反应是放热反应，因此经常可以观察到 [M 腩 $]^+$ 离子的碎裂反应。

通常，在样品谱图中氢化物提取和质子传递电离都很明显。以长链甲酯的甲烷 CI 谱图为例，其中，既有从碳氢化合物链进行的氢化物提取，又有向酯官能团进行的质子转移。例如，在硬脂酸甲酯的甲烷 PCI 谱图中， *m/z* 为 299 的 MH^+ 峰是由质子转移形成的，而 *m/z* 为 297 的 $[M-1]^+$ 峰是由氢化物提取形成的。

加成

对于很多分析物而言，热力学现象对质子传递和氢化物提取的化学电离反应没有促进作用。在这些情况下，反应气离子的活性通常足以通过缩合或缔合 （加成反应）而与分析物分子结合。由此生成的离子称为加合离子。在甲烷化学电离中可以观察到加合离子，它以 $[M+C_2H_5]^+$ 和 $[M+C_3H_5]^+$ 离子的形式存在，并且会导致出现 M+29 和 M+41 *m/z* 质量峰。

在氨气的化学电离中，加合反应尤其重要。由于 NH_3 的质子亲合力很高，因此几乎没有有机化合物会与氨气反应气进行质子传递。在氨气的化学电离中会发生一系列的离子分子反应，并导致形成 NH_4^+、$[NH_4NH_3]^+$ 和 $[NH_4(NH_3)_2]^+$。值得注意的是，氨离子 (NH_4^+) 通过缩合或缔合的方式，会在 M+18 *m/z* 处出现剧烈运动的 $[M+NH_4]^+$ 离子。如果由此而生的离子是不稳定的，则会发生碎裂反应。还会经常观察到失去中性分子 H_2O 或 NH_3，即失去 18 或 17 *m/z* 处的峰。

电荷交换

电荷交换电离可用以下反应来表示：

$$X^{+\bullet} + M \rightarrow M^{+\bullet} + X$$

其中，X^+ 为电离的反应气，M 为分析物。用于电荷交换电离的反应气包括惰性气体（氦气、氖气、氩气、氪气、氙气和氡气）、氮气、二氧化碳、一氧化碳、氢气和其他不与分析物发生“化学”反应的气体。一旦被电离，所有这些反应气都将具有复合能，如下式所示：

$$X^{+\bullet} + e^- \rightarrow X$$

或者，仅仅是电离的反应气与电子复合形成中性物质。如果此能量大于从分析物中移走一个电子所需的能量，则上面的第一个反应为放热反应并且是热力学所允许的。

电荷交换化学电离未广泛用于一般的分析应用中。但是，电荷交换化学电离可以用于其他不受热力学过程影响的化学电离过程。

负极 CI 原理

负极化学电离 (NCI) 将互换质量分析器电压极性，以选择阴离子。有几种 NCI 化学途径。并非所有使灵敏度剧增的途径都与 NCI 有关。四种最常用的途径（反应）为：

- 电子捕获
- 游离电子捕获
- 离子对形成
- 离子分子反应

除离子分子反应以外，反应气在所有反应中所起的作用均与其在 PCI 中所起的作用不同。在 NCI 中，反应气通常被称为缓冲气体。使用从灯丝发出的高能电子轰击反应气时，会发生以下反应：

$$\text{反应气} + e^-_{(230eV)} \rightarrow \text{反应气离子} + e^- \text{（热电子）}$$

如果反应气为甲烷（图 36），则反应为：

$$CH_4 + e^-_{(230eV)} \rightarrow CH_4^+ + 2e^- \text{（热电子）}$$

热电子的能级比从灯丝发出的电子的能级低。与样品分子进行反应的就是这些热电子。

未形成任何负极反应气离子。这将避免在 PCI 模式下看到的背景类型，也使得 NCI 的检测限大幅度降低。仅当 MSD 在阴离子模式下进行操作时，才能检测到 NCI 产物。此操作模式会互换所有质量分析器电压的极性。

在 NCI 中，二氧化碳经常用作缓冲气体。与其他气体比较而言，它在成本、可用性和安全性方面具有明显的优势。

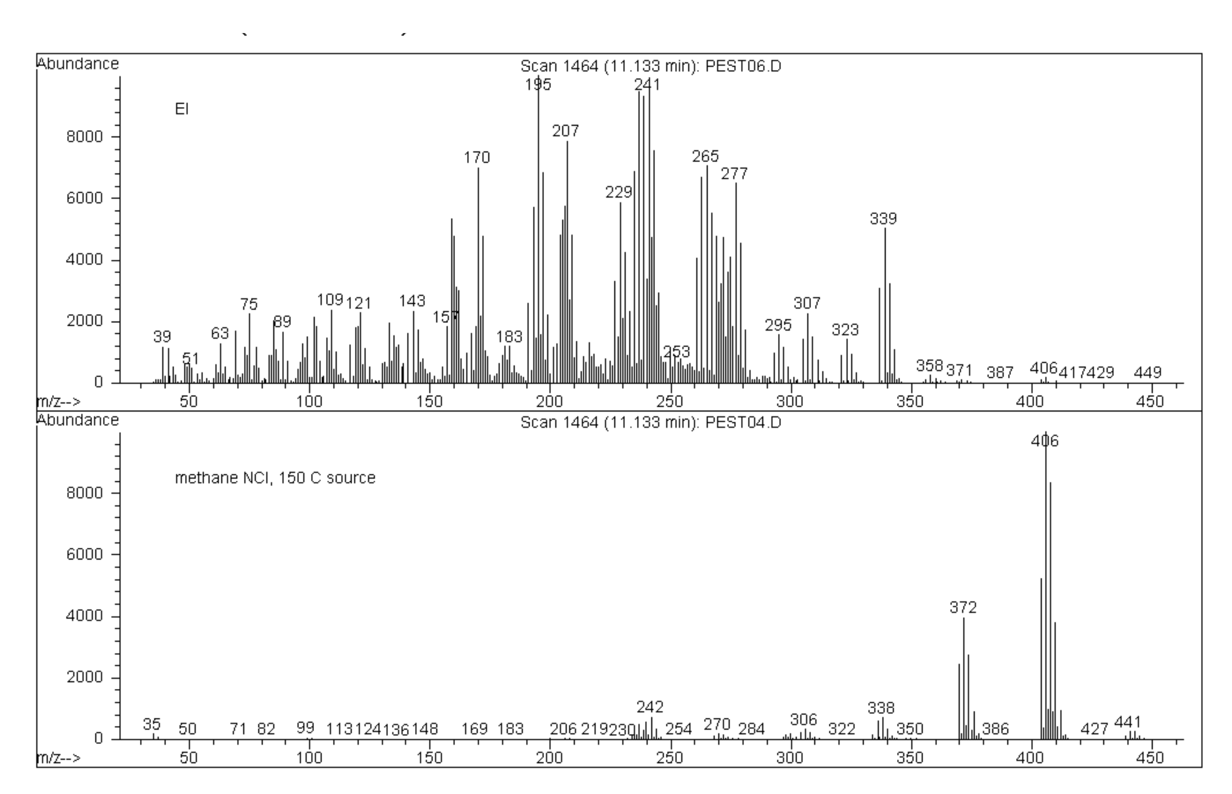


图 36 硫丹 I (MW = 404)：EI 和甲烷 NCI

电子捕获

在 NCI 中，电子捕获是最主要的途径。电子捕获（通常称为高压电子捕获质谱或 HPECMS）可为已知 NCI 提供较高的灵敏度。对于一些在理想条件下的样品而言，电子捕获提供的灵敏度比正极电离提供的灵敏度要高 10 至 1000 倍。

请注意，在 NCI 模式下，还会发生所有与正极 CI 相关的反应，通常会产生污染物。由于透镜电压已反向的缘故，形成的阳离子不会离开离子源，并且这些阳离子的存在可抑制电子捕获反应。

电子捕获反应可用表示为：

$$MX + e^{-}_{\text{(热电子)}} \rightarrow MX^{-\bullet}$$

其中 MX 为样品分子，而电子为高能电子和反应气相互作用而产生的热 （慢速）电子。

有时， $MX^{-\bullet}$ 自由基阴离子不稳定。在这些情况下可能会发生逆反应：

$$MX^{-\bullet} \rightarrow MX + e^{-}$$

逆反应有时被称为自动脱附。通常，这一逆反应的发生非常迅速。因此，不稳定的阴离子来不及通过碰撞或其他反应而稳定下来。

电子捕获对于那些具有杂原子的分子最有利。例如：氮气、氧气、磷、硫、硅，对卤素 （氟、氯、溴和碘）的效果 尤其明显。

氧气、水，或任何污染物的存在都会干扰电子捕获反应。通过慢速离子分子反应，污染物会导致形成阴离子。这样通常会降低灵敏度。必须尽量消除所有潜在污染源，尤其是氧气 （空气）和水源。

游离电子捕获

游离电子捕获又称为游离共振捕获。它是一个与电子捕获类似的过程。差别在于：在反应期间，样品分子是以碎片形式存在，还是以游离形式存在。结果通常为阴离子和中性基。游离电子捕获可用下列反应式来说明：

$$MX + e^{-} \text{（热电子）} \rightarrow M^{\bullet} + X^{-}$$

反应产生的灵敏度与电子捕获不同，并且形成质谱的分子离子丰度也通常比较低。

就电子捕获而言，游离电子捕获的产品有时不稳定。可能会发生逆反应。此逆反应有时被称为联合脱附反应。逆反应的反应式为：

$$M^{\bullet} + X^{-} \rightarrow MX + e^{-}$$

离子对形成

离子对的形成表面上与游离电子捕获类似。离子对形成反应可用以下反应式表示：

$$MX + e^{-} \text{（热电子）} \rightarrow M^{+} + X + e^{-}$$

对于游离电子捕获而言，样品分子会发生碎裂。但是，与游离电子捕获不同，该电子不会被碎片捕获。相反，样品分子以电子不均匀分布的方式碎裂并生成阳离子和阴离子。

离子分子反应

在 CI 离子源中存在氧气、水和其他污染物时，会发生离子分子反应。离子分子反应比电子附着反应的速度慢 2 – 4 倍，并且不提供与电子捕获反应关联的高灵敏度。离子分子反应可用以下通用反应式表示：

$$M + X^{-} \rightarrow MX^{-}$$

其中，X^{-} 通常为灯丝发出的电子引起的污染物电离而产生的卤素官能团或羟基。离子分子反应与电子捕获反应对抗。发生的离子分子反应越多，则发生的电子捕获反应就越少。



Agilent Technologies, Inc.

美国印刷， 2010 年 2 月



G3170-97036